

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

BERNARD DEVIOT

Agrégé de l'Université

Chargé d'Enseignement à la Faculté des Sciences

PREMIERE THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MODE DE FIXATION DE L'EAU SUR LES PROTÉINES PAR VOIE DIELECTRIQUE. CAS DE LA CASÉINE.

**DEUXIÈME THESE : Proposition donnée par la Faculté : LA RESONANCE CYCLOTRO-
NIQUE ET LES SEMI-CONDUCTEURS.**

Soutenues publiquement le

Décembre 1962, devant la Commission d'Examen

Président . : M. E. URION

Examineurs : MM. J. BARRIOL
R. GUILLIEN

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

BERNARD DEVIOT

Agrégé de l'Université

Chargé d'Enseignement à la Faculté des Sciences



PREMIERE THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MODE DE FIXATION DE L'EAU SUR LES PROTÉINES PAR VOIE DIELECTRIQUE. CAS DE LA CASÉINE.

**DEUXIÈME THESE : Proposition donnée par la Faculté : LA RESONANCE CYCLOTRO-
NIQUE ET LES SEMI-CONDUCTEURS.**

Soutenues publiquement le

Décembre 1962, devant la Commission d'Examen

Président . : M. E. URION

Examineurs : MM. J. BARRIOL
R. GUILLIEN

Doyen : M. ROUBAULT

1° Assesseur : M. AUBRY

2° Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION

Professeur honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE
LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL -
L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE
GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie Physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	DELAMARE DEBOUTTEVILLE	Zoologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	Mme ROIZEN	Physique
BOLFA	Minéralogie	KERN	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie	BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physique appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie minérale	NEEL	Chimie ind. organique
DUVAL	Chimie	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	WEPPE	Minéralogie appliquée
FRUHLING	Physique	BERNARD	Géologie appliquée

MAITRES DE CONFERENCES

MM			
WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie M. P. C. (Epinal)
REGNIER	Physico-chimie	GUDEFIN	Physique
CONDE	Zoologie	HORN	Physique
GOSSE	Génie chimique	CERF	Mathématiques générales
CHAMPIER	Physique	FRENTZ	Biologie animale
GAY	Chimie biologique	Mme HERVE	Math. (propédeutiques)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Physique M. P. C. (Epinal)
PLAN	Mécanique physique	N.	Phys. théor. et nucl.

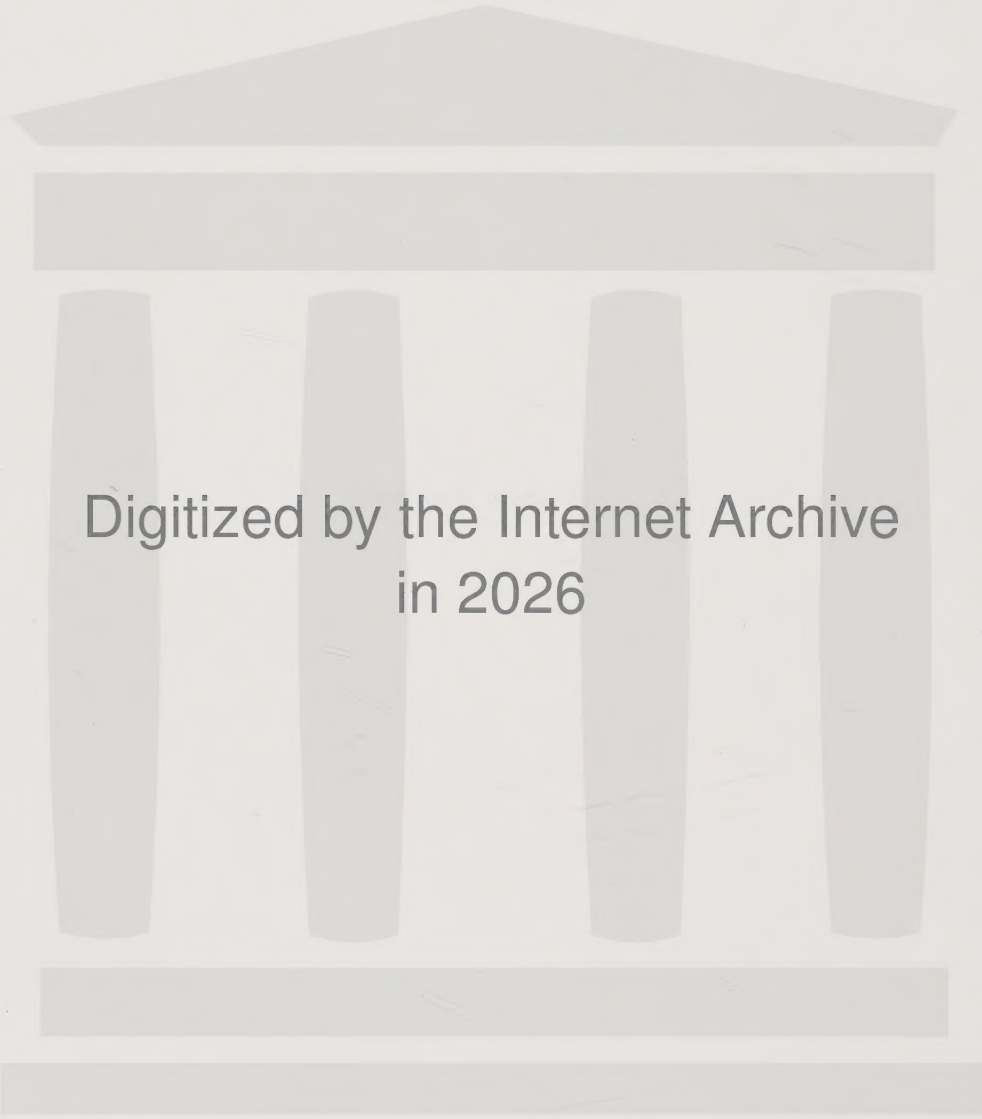
CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.			
MARI	Chimie (ISIN)	DEVIOT	Physique du solide
LAFON	Physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques
EYMARD	Math. (propédeutique)	Melle HUET	Analyse supérieure
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)		

A mon Epouse

A mes Parents

A mon Maître
le Professeur J. BARRIOL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0023

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy. Qu'il nous soit d'abord permis d'exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur BARRIOL, Directeur du Laboratoire, pour la bienveillance avec laquelle il n'a cessé de nous guider et de nous conseiller tout au cours de ce travail. Nous l'en remercions vivement et l'assurons de toute notre reconnaissance.

Monsieur le Doyen URION, Directeur de l'Ecole de Brasserie, a bien voulu accepter la présidence de notre jury, après s'être intéressé de très près au développement de ce travail. Il a bien voulu nous faire bénéficier de sa grande expérience des problèmes de chimie biologique et nous sommes particulièrement heureux de lui en exprimer toute notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur Guillien, Directeur de l'E.N.S.E.M., nous fait l'honneur de participer à notre jury et a bien voulu nous proposer le second sujet ; qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude.

Enfin, nous adressons un merci chaleureux à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Théorique et en particulier à Messieurs RIVAIL et ROUQUIE dont les compétences nous ont été si précieuses et qui n'ont jamais hésité à prendre sur leur temps pour nous aider.

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris pour essayer de préciser le mode de fixation de l'eau sur les protéines, en conjuguant les méthodes thermodynamiques et électriques et en utilisant des techniques qui s'étaient révélées efficaces appliquées au problème du gel de silice. Assez souvent, on classe, les différents types d'eau sous le nom d'eau libre et d'eau liée et nous avons pensé que les mesures de permittivité en hyperfréquences étaient particulièrement adaptées à l'étude de ce problème. Les molécules d'eau liée auraient une structure comparable à celle des molécules de glace, tandis que l'eau libre s'apparenterait plus facilement à l'eau liquide. Or le domaine des ondes centimétriques correspond à la région intermédiaire entre les temps de relaxation de l'eau libre et de la glace et l'expérience a eu pour but de distinguer les divers degrés de liaison des molécules d'eau sur la caséine.

Un autre avantage de ces méthodes est de pouvoir étudier la protéine à l'état solide, ce qui élimine les risques de dénaturation dus à la mise en solution.

La première partie de ce travail a été réalisée dans cette optique ; après une étude des phénomènes d'adsorption de l'eau sur la caséine, des mesures de permittivité à fréquence fixe ont eu pour but d'analyser les différents types de liaison des molécules d'eau ; l'interprétation des faits a conduit à envisager des mécanismes de transfert de protons, et pour compléter cette étude, on a examiné du point de vue thermodynamique et diélectrique l'influence de l'adsorption d'ammoniac et de gaz chlorhydrique.

La conduite des manipulations a mis alors en évidence un facteur fondamental dans cette étude : la fréquence. La deuxième partie a pour but d'établir le rôle de ce paramètre et les résultats obtenus ont été beaucoup plus riches qu'on ne pouvait s'y attendre. L'observation d'un phénomène de dispersion anormale nous a conduit à en vérifier l'existence par divers procédés à en noter les propriétés remarquables et à retrouver une absorption du même type sur un corps voisin d'une protéine par sa structure, mais beaucoup plus simple, la polyvinylpyrrolidone.

Notre travail se termine par un essai d'interprétation des phénomènes observés.

Chapitre I

ETAT D'HYDRATATION DE LA CASEINE

I - La CASEINE

La matière première est de la caséine Hoffmann-La Roche. Elle est obtenue selon la technique de HAMMARSTEN, par abaissement du pH du lait, jusqu'au point isoélectrique de la caséine où elle précipite. La caséine brute obtenue par simple acidification du lait est en réalité un mélange de plusieurs phospho-protéines de constitutions très voisines. L'électrophorèse en distingue trois types : les caséines α , β et γ .

La caséine étudiée présente l'aspect d'une semoule blanche à grains assez gros et très fragiles. Elle est formée du mélange naturel des trois variétés. Elle contient en moyenne (ref. 2) : 15,6 % d'azote et 0,81 % de phosphore.

La composition en acides aminés révèle une teneur élevée en acide glutamique : 22,4 (en g. pour 100) et en proline : 11,3. La leucine, la lysine et l'acide aspartique viennent ensuite avec des taux respectifs de : 9,2 ; 8,2 et 7,1. L'arginine (4,1) est responsable de la majorité des fonctions α aminées libres des caséines.

Du point de vue structural, les molécules de caséine sont formées de nombreuses chaînes peptidiques réunies entre elles par des ponts diesters phosphoriques et pyrophosphoriques.

Tous les chiffres cités se rapportent à la protéine desséchée par chauffage à 105°C ils sont regroupés sous une forme plus utilisable dans le tableau I - 1.

TABLEAU I-1

TABLEAU des PRINCIPALES PROPRIETES DE la CASEINE

Azote $\neq$ liaisons peptidiques	11 millimoles/g
Fonctions α aminées libres : arginine	0,23 millimoles/g
Fonctions acides libres :	
- Ponts phosphoriques et pyrophosphoriques	0,5 millimoles/g
- Acide glutamique	1,5 millimoles/g
- Acide aspartique	0,5 millimoles/g
Fonctions basiques libres : lysine	0,5 millimoles/g
<u>Remarque</u> : On entend par fonction acide libre, toute fonction acide qui n'est pas α -aminée, et réciproquement pour les fonctions basiques libres.	

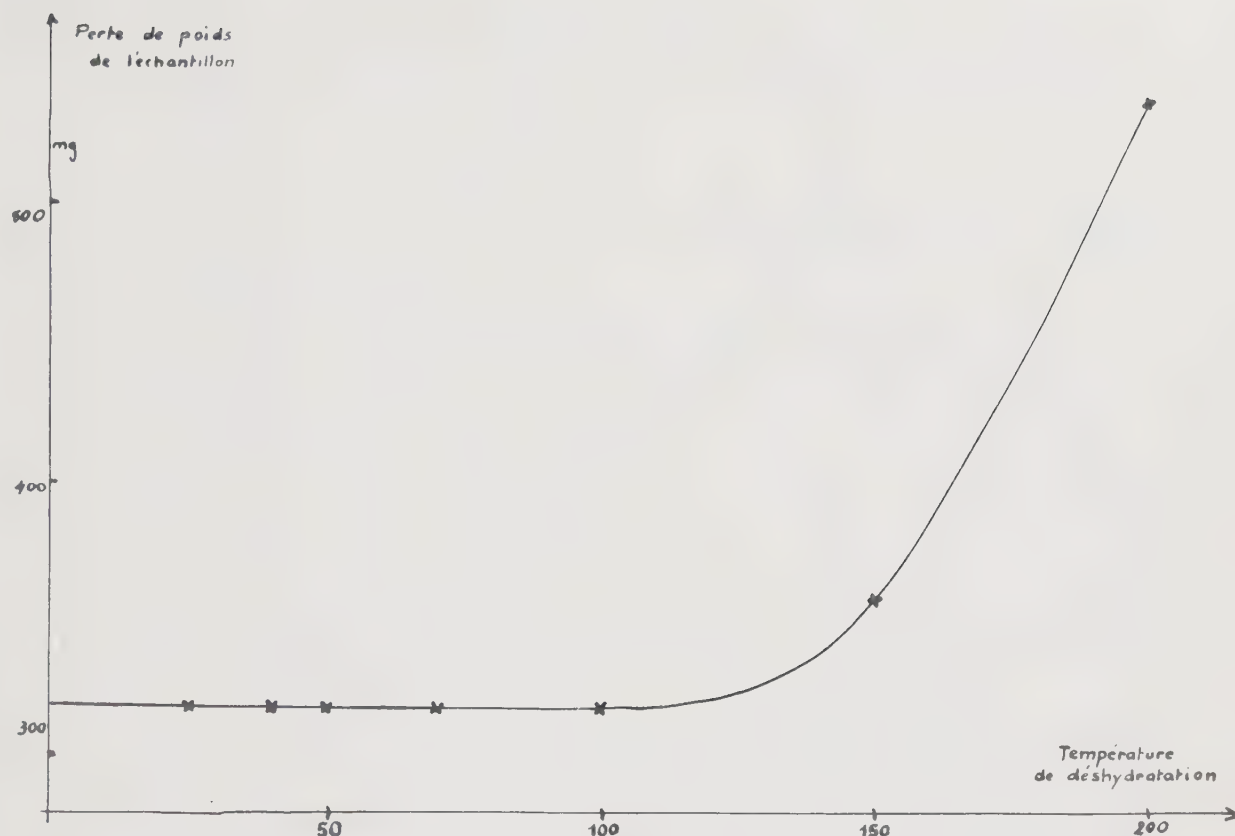
II - DESHYDRATATION TOTALE de la CASEINE.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour extraire l'eau de la caséine ; la moins brutale consiste à placer quelques grammes de la substance dans une ampoule maintenue au thermostat à 25°C et où l'on entretient un vide poussé (pression inférieure à 10^{-5} mm de mercure).

L'eau extraite de la protéine est recueillie dans un piège à air liquide et, dans tous les cas où la vérification a été faite, l'augmentation de poids du piège est égale à 1/100 près à la perte de poids de l'ampoule. On est ainsi certain de ne déplacer que de l'eau et la faible température de l'expérience laisse à penser que la déshydratation ne s'accompagne pas d'une pyrogénéation avec perte gazeuse de la protéine.

Il faut environ quatre jours pour ne plus constater de perte de poids du produit et dans ces conditions, 3 g. de caséine commerciale libèrent en moyenne 318 ± 1 mg. d'eau.

Ce procédé sera toujours utilisé pour préparer directement dans la cellule de mesure, l'échantillon à étudier par voie électrique.



- Figure I - 1 - Limite de déshydratation de la caséine en fonction de la température

L'étude de la deshydratation maxima a été poursuivie en examinant l'influence de la température de l'ampoule. Les résultats sont portés sur la figure I. 1, qui indique la perte de poids d'un échantillon initial de 3 g. de caséine en fonction de la température de l'expérience. On remarque que la quantité d'eau extraite de la protéine est indépendante de la température de chauffage, jusqu'aux environs de 110°C ; par contre, dans ce domaine, la température influence fortement la vitesse de déshydratation. Il faut néanmoins noter qu'à partir de 70°C, la caséine brunit très légèrement, indice du commencement d'une dégradation thermique et c'est la raison pour laquelle nous avons préféré le procédé décrit ci-dessus au chauffage conventionnel à l'étuve à 105°C.

Portée à 200°C pendant 24 heures, la caséine est complètement carbonisée et a perdu 540 mg. formés d'eau en majeure partie.

L'expérience révèle ainsi la présence de deux types de molécules d'eau :

a) l'eau de constitution, qui ne peut être libérée qu'en détruisant la molécule et qui représente au plus 220 mg (pour 3 g de caséine brute).

b) de l'eau relativement moins liée et dont le rôle physico-chimique fait l'objet de ce travail. Pour l'extraire, il suffit d'abaisser la pression ; comme on le précisera par la suite, elle est adsorbée sur la protéine.

III - TENEUR en EAU d'un ECHANTILLON.

Nous conviendrons de dire que la caséine est totalement deshydratée lorsque toute la couche d'eau superficielle est retirée. Cette définition distingue l'eau de constitution fixée sur la molécule de façon permanente. La teneur en eau d'un échantillon sera le rapport de la quantité d'eau adsorbée à la masse de caséine totalement deshydratée. Ainsi, 3 mg de caséine commerciale contiennent 318 mg d'eau ; la teneur en eau est donc de $0,318/3 = 0,119$. La teneur en eau représente la masse d'eau (en gramme) fixée sur 1 g. de caséine sèche ; c'est également le taux d'humidité rapporté à la protéine sèche. L'usage veut que la teneur en eau soit généralement rapportée à la protéine humide ; en rapportant la teneur en eau à l'échantillon sec, nous facilitons la comparaison des résultats et l'interprétation physico-chimique.

IV - TENSION de VAPEUR d'EAU de la CASEINE.

La teneur en eau d'un échantillon abandonné à l'air libre varie très lentement avec la température et l'humidité atmosphériques et cette marque a suggéré une étude systématique de la tension de vapeur d'eau en fonction de la température et de la teneur en eau.

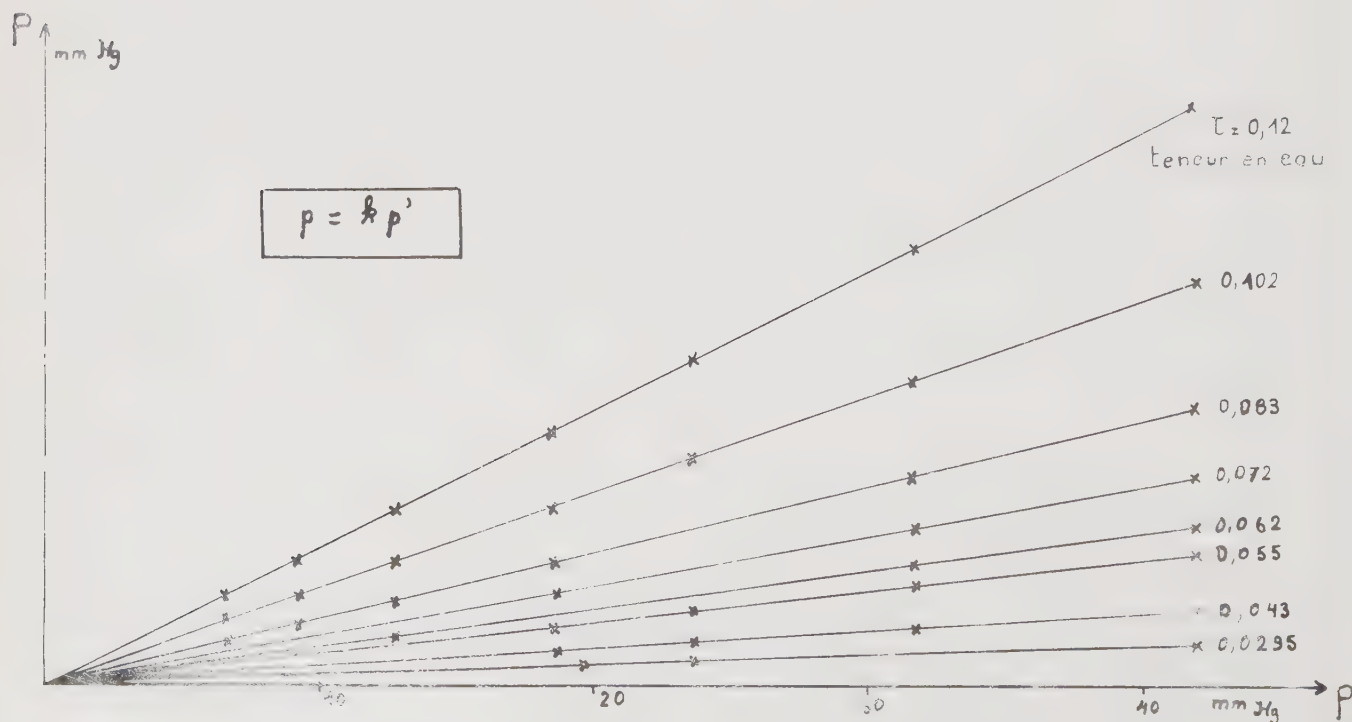


Figure I - 2 - Tension de vapeur d'eau de la caséine en fonction de la tension de vapeur d'eau libre.

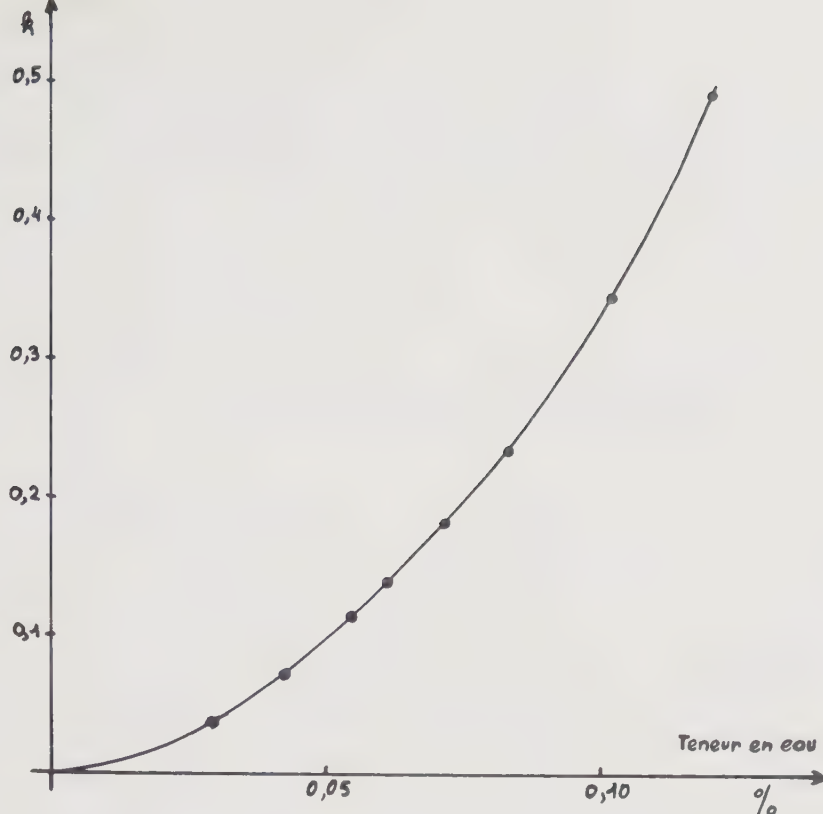


Figure I - 3 - k en fonction de la teneur en eau

La caséine est placée dans une enceinte thermostatée dont la température peut varier de 5° à 35°C . Au-delà de 35°C , on risque une détérioration irréversible de la protéine et, en-dessous de 5°C , les pressions d'équilibre sont trop faibles pour être mesurées avec une précision suffisante par lecture directe au manomètre à mercure.

Sur la figure I-2, pour chaque état d'hydratation, la pression d'équilibre en fonction de la température est portée en fonction de la tension de vapeur de l'eau liquide. Le schéma montre que, dans chaque cas, on a affaire à une droite passant rigoureusement par l'origine ; la tension de vapeur d'eau p en présence de caséine est proportionnelle à la tension de vapeur d'eau libre p' . On peut écrire :

$$p = k p' \quad (\text{I-1})$$

où k est une constante de proportionnalité, caractéristique de la teneur en eau de l'échantillon. Les diverses valeurs de k sont indiquées dans le tableau I-1 et la figure I-3 reproduit les variations de k en fonction de la teneur en eau.

Cette courbe est d'ailleurs équivalente à une isotherme de deshydratation. k est proportionnelle à la pression d'équilibre pour une température donnée et la teneur en eau au volume adsorbé. La forme de la courbe suggère une représentation de LANGMUIR.

En faisant l'hypothèse d'une adsorption par sites, la cinétique chimique établit l'équation du type suivant :

$$\frac{p}{v} = \frac{p}{v_0} + \frac{A}{v_0} \quad (\text{I-2})$$

où p est la pression d'équilibre du gaz au voisinage du corps adsorbant, et v le volume qu'occuperait la quantité de gaz adsorbé dans les conditions normales de température et pression. v_0 est le volume limite de gaz adsorbé ; il correspond à la saturation de tous les sites. A est une grandeur constante, ayant les dimensions d'une pression et qui sera précisée par la thermodynamique statistique.

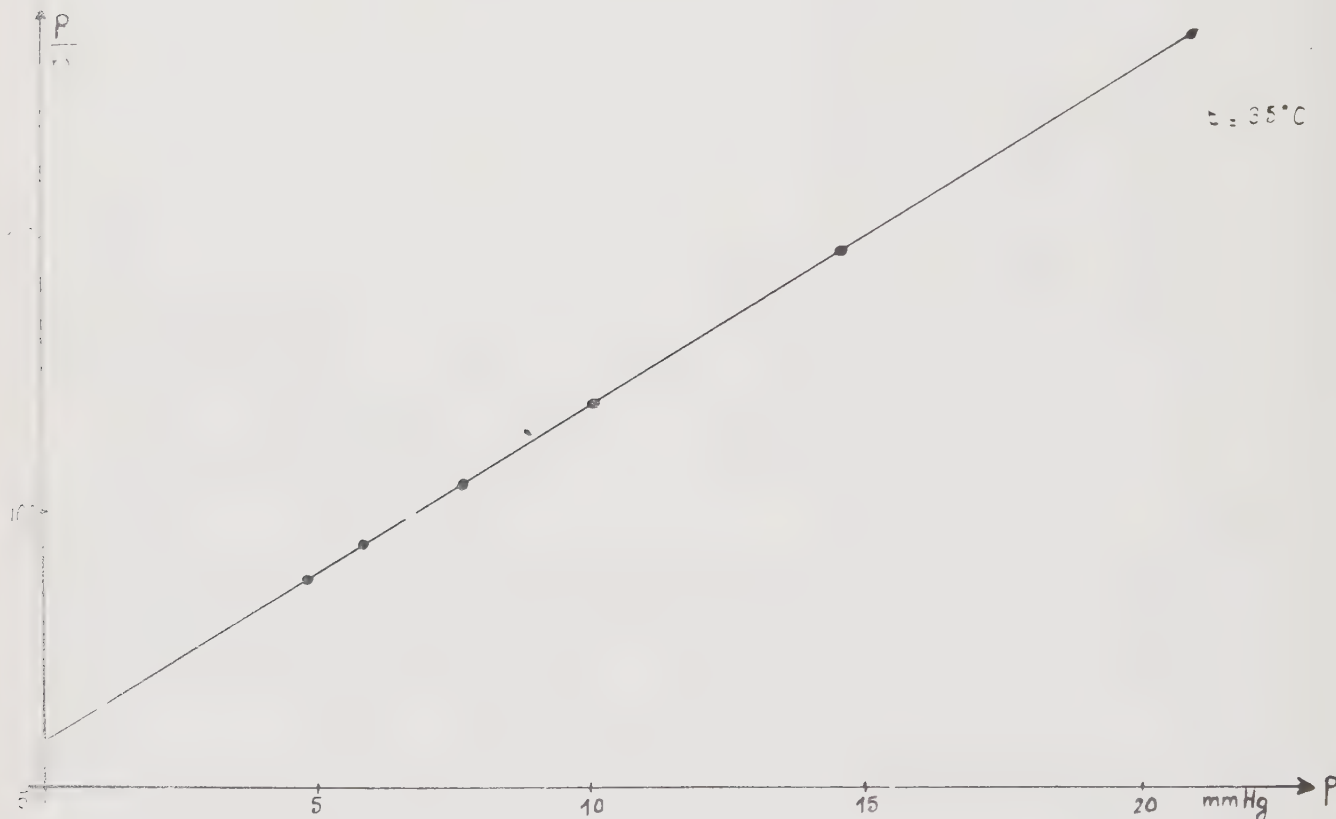


Figure I - 4 - Isotherme de Langmuir

Si l'on représente l'isotherme en portant p/v en fonction de p , la figure I-4 vérifie que, conformément à l'équation I-2, l'isotherme est une droite dont la pente est inversement proportionnelle au volume de la monocouche v_0 .

La relation I-1 montre que les isothermes tracées pour différentes températures sont des droites parallèles ; ce résultat est particulièrement significatif ; la pente des droites et, par conséquent, le volume v_0 , sont indépendants de la température, ce qui renforce l'idée de sites. La teneur en eau maxima est de 0,165, ce qui correspond à 9,2 millimoles par gramme de caséine sèche. En examinant la structure de la protéine, on est en droit de penser que les sites hydrophiles pourraient être les fonctions acides et basiques libres de la caséine et les liaisons peptidiques. D'après le tableau I-1, les sites envisagés représentent un ensemble plus important que la mono couche, mais il faut remarquer d'une part qu'ils ne sont peut-être pas tous acces-

sibles aux molécules d'eau et d'autre part que, le décompte des liaisons peptidiques ayant été fait à partir de la teneur en azote, leur nombre est certainement un peu inférieur à la valeur proposée, car les atomes d'azote ne sont pas tous engagés dans les liaisons peptidiques, mais seulement en forte majorité.

V - ENERGIE de LIAISON des MOLECULES d'EAU.

Deux méthodes s'offrent à nous pour calculer l'énergie de liaison ; l'une par la thermodynamique classique et l'autre due à la thermodynamique statistique.

1) Méthode thermodynamique : Pour un état d'hydratation donné, la courbe de tension de vapeur en fonction de la température est tout à fait analogue à celle de l'eau. Il est aisé de passer de l'une à l'autre par une dilatation de module k et dans une direction parallèle à l'axe des pressions. D'un point de vue purement formel, les deux systèmes sont équivalents d'autant plus que l'adsorption d'eau sur la caséine est un phénomène réversible. L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON est alors applicable et la chaleur d'hydratation ΔH est égale à :

$$\Delta H = - RT^2 \frac{d}{dT} (\log p) \quad (I-3)$$

Au voisinage d'un point, on peut écrire :

$$\Delta H = RT^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}$$

Dans le cas de l'eau, ΔH représente la chaleur de sublimation. Par contre, lorsque l'eau est en présence de caséine, p et dp sont divisées par k et la chaleur de fixation est identique à la chaleur de sublimation de l'eau.

D'un point de vue structural, la sublimation s'accompagne de la rupture d'en moyenne deux liaisons hydrogène par molécule d'eau, et on est à même de penser que l'eau se fixerait sur les liaisons peptidiques par deux liaisons hydrogène. La fixation de l'eau sur les fonctions acides et basiques libres ne mettrait en jeu qu'une seule liaison hydrogène. Les sites favorisés les premiers seraient donc les liaisons peptidiques sur lesquelles l'eau serait plus fortement liée.

2) Méthode statistique. L'étude statistique (ref. 4) du phénomène d'adsorption par sites nécessite de préciser le mode de fixation des molécules sur les sites. A priori, nous n'avons aucune idée du nombre de configurations qui peuvent être réalisées lorsqu'une molécule se fixe sur un site. Nous ferons alors l'hypothèse la plus simple : un site ne peut être occupé que d'une seule façon. La structure exacte de la caséine étant inconnue, il serait superflu de propo-

ser des hypothèses plus compliquées, s'appuyant sur des représentations purement formelles de la réalité. Le calcul statistique conduit à une équation du type de LANGMUIR et la constante A est une fonction de la température seule que nous allons expliciter :

$$A(T) = k'TZ e^{-W/k'T} \quad (I.4)$$

Dans cette relation, k' est la constante de BOLTZMANN.

T est la température absolue

W l'énergie de liaison sur un site

Z fonction de partition du gaz ou de la vapeur.

Pour calculer Z il suffit de tenir compte des états de translation et de rotation :

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}}$$

Les états de vibrations et les états électroniques n'apportent qu'une contribution négligeable à la fonction de partition d'ensemble. La statistique des gaz (ref. 5) donne les expressions suivantes :

$$Z_{\text{transl}} = \left(\frac{2\pi mk'T}{h^2} \right)^{3/2} \quad Z_{\text{rotation}} = \frac{8\pi^2}{h^3} (2\pi k'T)^{3/2} (ABC)^{1/2} \quad (I-5)$$

m : masse de la molécule

A, B, C : moments principaux

h : constante de Planck

d d'inertie de la molécule

La valeur de $A(T)$ est obtenue sur l'isotherme de LANGMUIR et l'énergie de liaison ainsi calculée est, à 35°C, de 13,3 kcal/mol. ; elle est bien de l'ordre de grandeur de deux liaisons hydrogène.

Tout semble donc confirmer le fait que les molécules d'eau adsorbées sont fixées par des liaisons hydrogène, d'abord sur les liaisons peptidiques puis sur les fonctions acides et basiques libres.

Pour préciser le mécanisme de fixation, nous nous sommes tournés vers une étude diélectrique du phénomène qui doit en principe permettre de distinguer divers stades au cours de l'adsorption d'eau sur la caséine.

Chapitre II

LA METHODE DE MESURE

I - DEFINITION des PRINCIPALES GRANDEURS MESUREES.

Dans le domaine des ondes centimétriques, où les mesures ont été réalisées, toutes les méthodes utilisent la propagation d'une onde électro-magnétique dans le milieu étudié. L'onde obéit alors aux équations de Maxwell :

$$\nabla \times H = \epsilon^* \frac{\partial E}{\partial t} \quad \text{et} \quad \nabla \times E = -\mu^* \frac{\partial H}{\partial t}$$

où E et H sont respectivement les champs électrique et magnétique et ϵ^* et μ^* les permittivité et perméabilité complexes du milieu considéré.

La permittivité complexe ϵ^* tient compte à la fois de la constante diélectrique k' du milieu et de la conductibilité diélectrique σ comme le rappellent les relations de définition suivantes (ref. 6 et 7) :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_0 k^* = \epsilon_0 (k' - jk'') \quad (\text{II-1})$$

$$\text{avec : } \sigma = \omega \epsilon''$$

Les pertes diélectriques peuvent être ainsi représentées soit par ϵ'' , soit par k'' , soit enfin par l'angle de perte δ tel que :

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{k''}{k'} \quad (\text{II-2})$$

Les milieux étudiés ne sont pas ferromagnétiques et la perméabilité complexe μ^* se réduit à la perméabilité du vide μ_0 .

Dans le cas où une onde plane transversale se propage dans le milieu indéfini suivant la direction Ox , le champ électrique peut se mettre sous la forme :

$$E = E_0 e^{j\omega t - \gamma x}$$

Cette relation vérifie les équations de Maxwell si le facteur de propagation est égal à :

$$\gamma = j\omega \sqrt{\epsilon^* \mu^*} = j\omega \sqrt{\epsilon^* \mu_0} \quad (\text{II-3})$$

et en remarquant que :

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$$

on a finalement :

$$\gamma = \frac{2\pi j}{\lambda} \sqrt{R^*} \quad (\text{II-4})$$

avec c : célérité de la lumière dans le vide

λ : longueur d'onde dans le vide pour une onde de fréquence ν

Le facteur de propagation apparaît ainsi comme un intermédiaire de choix dans la détermination expérimentale des grandeurs ϵ' et ϵ'' , adaptées au domaine des ondes radio-électriques. Mais il est parfois intéressant de faire appel aux grandeurs en spectroscopie où l'on définit l'indice complexe d'un milieu n^* :

$$n^* = \alpha - j\beta \quad (\text{II-5})$$

où α est l'indice de réfraction proprement dit du milieu
et β le coefficient d'absorption ou d'atténuation du diélectrique.

Le facteur de propagation s'écrit alors :

$$\gamma = \frac{2\pi j}{\lambda} n^* = \frac{2\pi j}{\lambda} (\alpha - j\beta) \quad (\text{II-6})$$

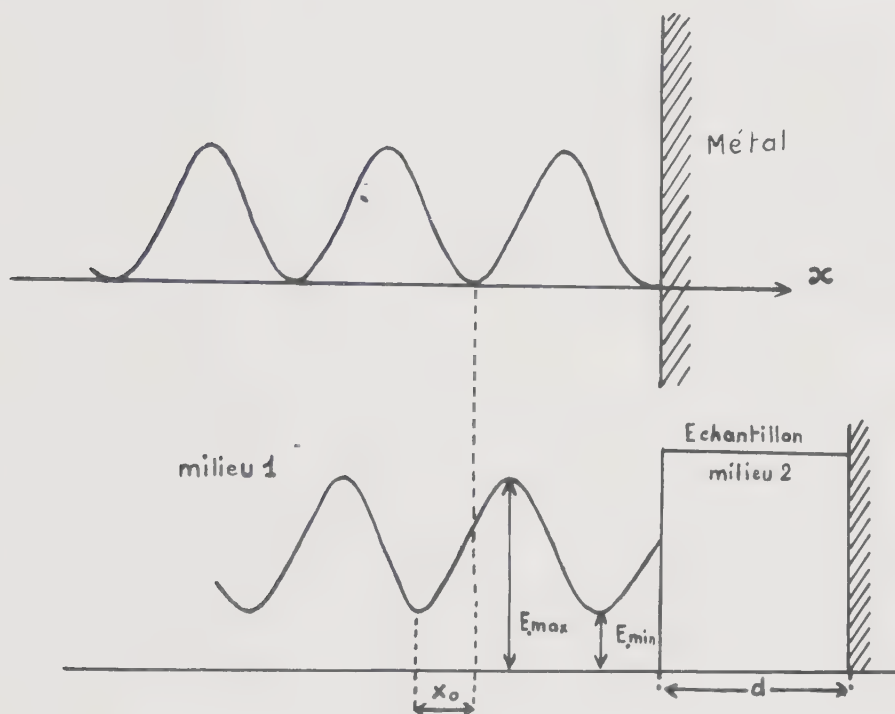
et la comparaison des relations (II-4) et (II-6) donne la correspondance entre les grandeurs radio-électriques et les grandeurs optiques :

$$\sqrt{\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}} = n^* = \sqrt{R^*} \quad \text{soit } R' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = \alpha^2 - \beta^2$$

$$\text{et } R'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2\alpha\beta \quad (\text{II-7})$$

II - LA METHODE de MESURE.

La méthode la plus éprouvée et la plus classique en ondes centimétriques est la méthode dite de la ligne court-circuitée, due à ROBERTS et Von HIPPEL, largement décrite dans la littérature scientifique (ref. 6 et 7), et dont nous donnerons simplement le principe.



- Figure II - 1 - Principe de la méthode de mesure

Une onde plane se propage dans la direction Ox et rencontre une surface métallique, sur laquelle elle se réfléchit complètement. La superposition des ondes incidente et réfléchie donne naissance à des ondes stationnaires dont les minima, équidistants d'une demi-longueur d'onde, sont rigoureusement nuls. Le premier d'entre eux est sur la surface métallique (figure II-1). Si l'on remplace la plaque métallique par un échantillon d'épaisseur d terminé par une surface métallique qui joue le rôle de court-circuit, l'onde réfléchie a une intensité moindre que l'onde incidente, une partie ayant été absorbée par le milieu et les ondes stationnaires ne présentent plus de minima nuls.

Le taux d'ondes stationnaires s (en abrégé T.O.S.) se définit comme le rapport des modules des champs électriques maximum et minimum :

$$s = \frac{|E_{\min.}|}{|E_{\max.}|}$$

D'autre part, la présence de l'échantillon déplace le système d'ondes stationnaires dans la direction de propagation, en l'éloignant de la charge, et l'on mesure le déplacement x_0 d'un minimum.

Ces deux grandeurs, x_0 et A accessibles à l'expérience, donnent directement le coefficient complexe de réflexion r_0 de la face avant de l'échantillon à l'aide des relations (ref. 8)

$$r_0 = |r_0| e^{j\varphi_0}$$

$$r_0 = \frac{1-s}{1+s} \quad \text{et} \quad 2\varphi_0 = -\pi - \frac{4\pi x_0}{\lambda}$$

L'impédance⁽¹⁾ Z_0 de la face avant du diélectrique se déduit du coefficient de réflexion r_0 ; puis de Z_0 , on passe à l'impédance caractéristique Z_2 du diélectrique. Les équations (II-8) définissent ces transformations :

$$r_0 = \frac{Z_0 - Z_1}{Z_0 + Z_1} \quad Z_0 = Z_2 \tanh \gamma_2 d \quad (\text{II-8})$$

où Z_1 est l'impédance caractéristique du milieu (1), qui est l'air dans ce cas, et γ_2 le facteur de propagation dans le milieu (2), constitué par le diélectrique. Le calcul montre que l'impédance caractéristique d'un milieu dépend du facteur de propagation par la relation (réf. 6-7-8) :

$$Z = \frac{j\omega\mu_0}{\gamma}$$

On a ainsi tous les éléments de détermination du facteur de propagation du diélectrique, et, d'après (II-4), de la permittivité complexe du milieu.

En fait, trois remarques s'imposent :

1) les relations précédentes s'appliquent à une onde se propageant librement dans l'air et le diélectrique ; en pratique, les mesures sont effectuées dans un guide d'ondes de section rectangulaire. La présence du guide modifie le facteur de propagation γ . Dans un guide, nous le noterons γ' et il s'exprime en fonction de γ par la relation (réf. 9) :

$$\gamma'^2 = \gamma^2 + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}$$

(1) on rappelle que l'impédance Z en un point est le rapport du module du champ électrique au module du champ magnétique, rapport qui a les dimensions d'une impédance (M. K. S. A.).

Cette relation donne, pour la propagation guidée dans l'air :

$$\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}$$

où λ_c est la longueur d'onde de coupure du guide et λ_g la longueur d'onde dans le guide d'une onde ayant, en propagation libre, une longueur d'onde λ .

2) l'équation (II-8) est une équation transcendante ; la résolution doit se faire à l'aide d'abaques et la détermination de la permittivité nécessite un calcul long et fastidieux. Il est ainsi difficile d'avoir une idée précise de ses variations. En particulier, quand on étudie la permittivité ϵ^* en fonction de la fréquence, il est important de pouvoir suivre, en cours de mesure, l'évolution du phénomène directement sur les variations de la phase χ_0 et du taux d'ondes stationnaires. Comme nous le verrons par la suite, ϵ'' est la grandeur la plus intéressante et la plus significative et sa valeur dépend étroitement à la fois de celle du taux d'ondes stationnaires et de celle de la phase

Pour éclairer ce point important, nous avons essayé de suivre les variations du taux d'ondes stationnaires en fonction de la fréquence pour un milieu non dispersif, c'est-à-dire dont le facteur de propagation est constant.

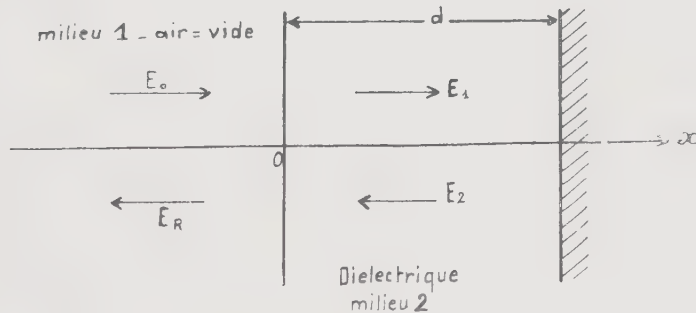


Figure II - 2 - Notations

Une onde incidente E_0 (fig. II-2) se propage dans la direction Ox et rencontre en O le diélectrique. E_1 représente l'onde transmise, E_2 l'onde réfléchie par le court-circuit et E_R l'onde réfléchie par le diélectrique.

En tenant compte du facteur d'espace, ces ondes s'écrivent respectivement :

$$E_0 e^{-\gamma_1 x} \quad E_1 e^{-\gamma_2 x} \quad E_2 e^{+\gamma_2 x} \quad E_R e^{+\gamma_1 x}$$

et les conditions aux limites conduisent pour E_o et E_R aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_o &= \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) e^{\gamma_2 d} - \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) e^{-\gamma_2 d} \\ \text{et} \quad E_R &= \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) e^{\gamma_2 d} - \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) e^{-\gamma_2 d} \end{aligned}$$

or le T.O.S. dépend du module de ces deux champs électriques :

$$s = \frac{|E_{\min.}|}{|E_{\max.}|} = \frac{|E_o| - |E_R|}{|E_o| + |E_R|}$$

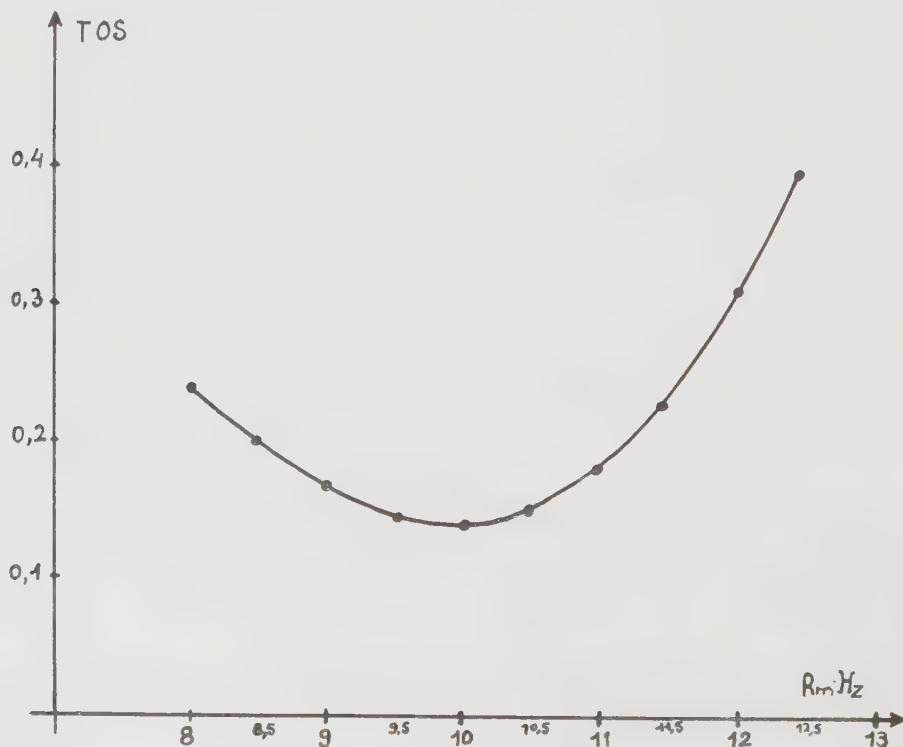
et a priori, on doit pouvoir le relier au facteur de propagation.

$$\text{Or} \quad \gamma_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha - j\beta)$$

si l'on suppose le milieu (2) sans pertes ($\beta = 0$), le calcul montre que, quel que soit α , $|E_o| = |E_R|$

et $s = 0$.

Par contre, dans le cas général, le calcul théorique ne conduit pas à une représentation simple et nous avons fait une application numérique, avec $\alpha = 1,50$ et $\beta = 0,05$. Sur la figure II-3, nous constatons que le T.O.S. varie très régulièrement en fonction de la fréquence.



- Figure II-3 - Variation du T.O.S. avec la fréquence

En pratique, les variations de α sont toujours faibles et, en traçant la courbe expérimentale du T.O.S. en fonction de la fréquence, les variations de β ou de ϵ'' apparaîtront comme des irrégularités.

Cette remarque est un guide précieux en cours de mesure.

3) La détermination exacte du facteur de propagation du diélectrique étudié nécessite une double mesure, car il subsiste dans chaque cas une indétermination liée au fait que l'on ignore le nombre de demi-longueurs d'ondes à l'intérieur de l'échantillon. Pour lever l'indétermination, on effectue la mesure avec deux cellules de longueurs différentes ; on obtient ainsi deux séries de valeurs pseudo-périodiques de γ et on ne retient que la valeur commune aux deux séries. Ce choix est parfois délicat et nous lui préférons une méthode due à BENOIT (réf. 11) et dite à deux échantillons. Elle consiste à mesurer les impédances Z_1 et Z_2 de la face avant de deux tranches d'épaisseur l et $2l$, toutes deux en court-circuit sur leurs faces arrières.

Le calcul donne cette fois :

$$\operatorname{th} \gamma l = \sqrt{\frac{2 Z_1}{Z_2} - 1}$$

et le facteur de propagation est ainsi déterminé sans ambiguïté.

Avant de donner les résultats expérimentaux, précisons quelques points du montage utilisé.

Chapitre III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - APPAREILLAGE UTILISE.

Le montage hyperfréquence utilisé dans la méthode de Von HIPPEL est représenté sur la figure III-I. La source d'énergie est un carcinotron Co 42 gracieusement prêté par la C.S.F. et pour lequel nous la remercions bien vivement. Le carcinotron est un tube à onde progressive qui utilise l'interaction entre une onde et le faisceau d'électrons. Celui dont nous disposons peut sortir une puissance de quelques milliwatts à une fréquence aisément réglable et allant de 7500 Mhz à 18.000 Mhz. Malheureusement, le matériel de mesure du laboratoire n'est adapté que de 8.200 à 12.500 Mhz et c'est dans ce domaine que les expériences ont été réalisées.



- Figure III- 1 - Principe de montage

L'énergie est transmise au guide d'ondes à l'aide d'une transition accordable guide-coaxial (T. G. C.) ; elle est faite d'un morceau de guide d'onde RG 52 U dans lequel plonge perpendiculairement, au centre de la plus grande face , l'antenne coaxiale du carcinotron. L'adaptation d'impédance est réalisée par un court-circuit mobile et par un plug. La position de l'antenne fixe le mode de vibration excité dans le guide et le maximum de puissance et de sensibilité est obtenu avec le mode transverse électrique TE 01, dans lequel le champ électrique se propageant dans le guide est perpendiculaire au plus grand côté de sa section droite (fig. III-2).

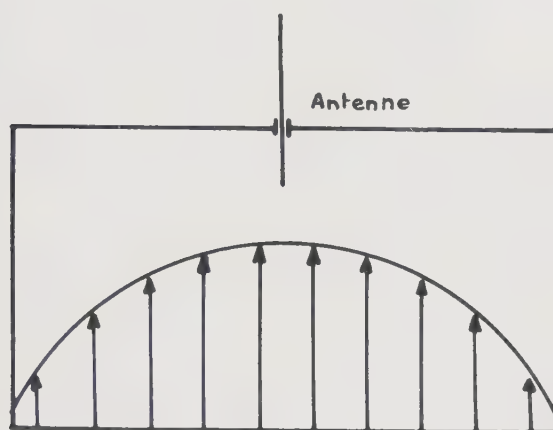


Figure III- 2 - Position de l'antenne par rapport au champ électrique

Pour détecter ce champ électrique, il suffit d'introduire dans le guide, parallèlement au champ, une petite antenne. A cet effet, la ligne de mesure (LM) est constituée d'un morceau de guide fendu longitudinalement sur sa face supérieure. Un chariot, dont les déplacements sont mesurés sur un vernier, porte la sonde qui explore le champ électrique sur une distance de plusieurs longueurs d'onde. La sonde est reliée directement à un cristal détecteur accordable et la tension détectée est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre Chauvin-Arnoux.

Entre la source et la ligne de mesure, on dispose successivement un atténuateur (A_1), un ondemètre (O) et un deuxième atténuateur (A_2). Le premier atténuateur élimine en majeure partie l'onde réfléchiée par la charge et qui retourne vers le carcinotron ; cette précaution stabilise la fréquence d'oscillation du tube. L'ondemètre est du type à transmission ; il donne la fréquence avec une précision supérieure à celle qu'on aurait eu en la calculant à partir de la longueur d'onde mesurée dans le guide. Les deux méthodes sont d'ailleurs utilisées conjointement pour éviter toute erreur de lecture. Le deuxième atténuateur isole la ligne de mesure de l'on-

demètre.

Enfin, le montage se termine par la cellule de mesure qui contient l'échantillon.

II - CELLULE de MESURE.

La cellule (fig. III-3) est constituée d'un morceau de guide d'ondes. L'étanchéité est assurée du côté de la ligne de mesure par une fenêtre de mica, collée à l'araldite. Cette lame n'introduit qu'une impédance négligeable, si son épaisseur est égale ou inférieure à $1/10^{\circ}$ de mm. De l'autre côté, un piston massif permet de définir avec précision, et de façon reproductible, la longueur de la cellule. Ce dispositif est nécessaire pour que les mesures soient valables. En effet, au cours de la deshydratation sous vide, la caséine diminue légèrement de volume et la cellule a tendance à se vider. Pour pallier à cet inconvénient, nous formons dans la cellule même un pain de caséine compact. Une plaque métallique est fixée contre la feuille de mica pour éviter de la décoller ; on remplit alors la cellule et les vis de serrage et de fixation du court-circuit permettent de le mettre en place en comprimant la substance. La cellule est ainsi abandonnée plusieurs jours, temps au bout duquel la caséine a pris la forme désirée et ne détériorera plus la feuille de mica lorsqu'on retirera la plaque de protection. Ce procédé paraît indispensable, car la moindre pression clive le mica et produit une fuite de la cellule.

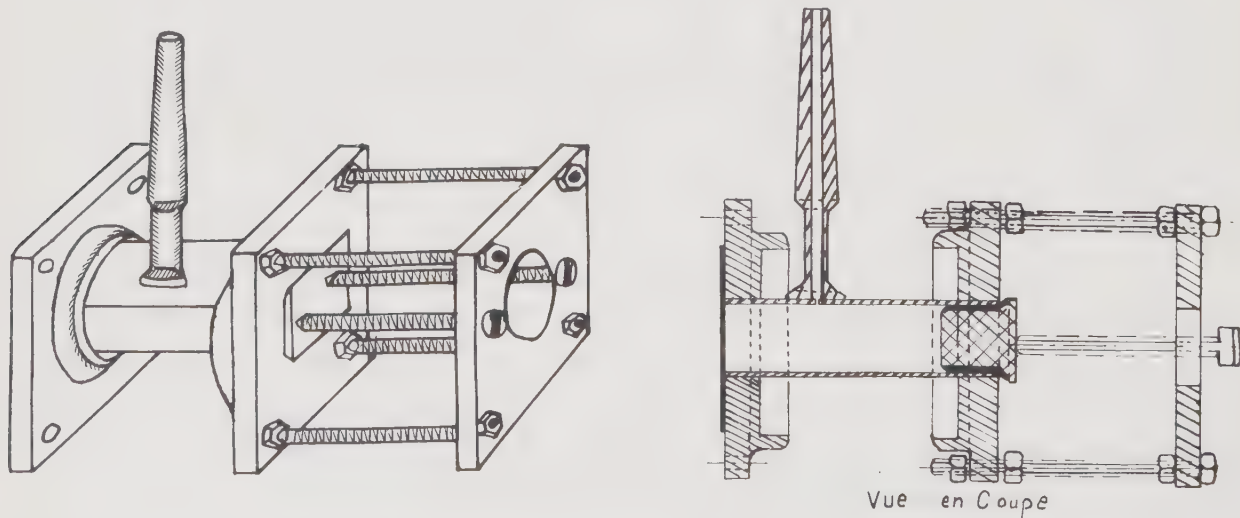


Figure III- 3 - Schéma et coupe de la cellule de mesure

Un rodage métallique soudé au centre de la face supérieure permet à la fois de faire le vide dans la cellule et d'envoyer des gaz pour suivre l'évolution électrique de la substance au cours de l'adsorption.

Ainsi préparée, la cellule est fixée à l'extrémité de la ligne de mesure par l'intermédiaire d'un raccord guide-guide, grâce auquel on peut placer la cellule dans une enceinte thermostatée.

III - MESURES : Mode opératoire.

Les deux opérations essentielles sont la mesure du déplacement du minimum x_0 et du taux d'ondes stationnaires s .

1) Déplacement du minimum. Cette détermination nécessite la connaissance de la position des minima d'une part lorsque la cellule est en place, et d'autre part, lorsqu'elle est remplacée par un court-circuit. Or il est peu commode d'effectuer cette opération pour chaque fréquence. La mesure proprement dite a été précédée d'un étalonnage qui détermine graphiquement la position du minimum avec court-circuit en fonction de la longueur d'onde dans le guide.

2) le taux d'ondes stationnaires a toujours été mesuré par la méthode du double du minimum de ROBERTS et Von HIPPEL (ref. 6 et 8).

Pour les faibles taux d'ondes stationnaires (s inférieur à 0,120), il est nécessaire de corriger la valeur mesurée en tenant compte de l'atténuation de la ligne de mesure. La correction est faite en mesurant le T.O.S. en deux points distincts de la ligne et, on en déduit par extrapolation linéaire la valeur qui serait mesurée exactement à l'extrémité de la ligne (ref. 10). Cette précaution est indispensable pour pouvoir comparer entre eux des taux d'ondes stationnaires mesurés en différents points de la ligne.

Chapitre IV

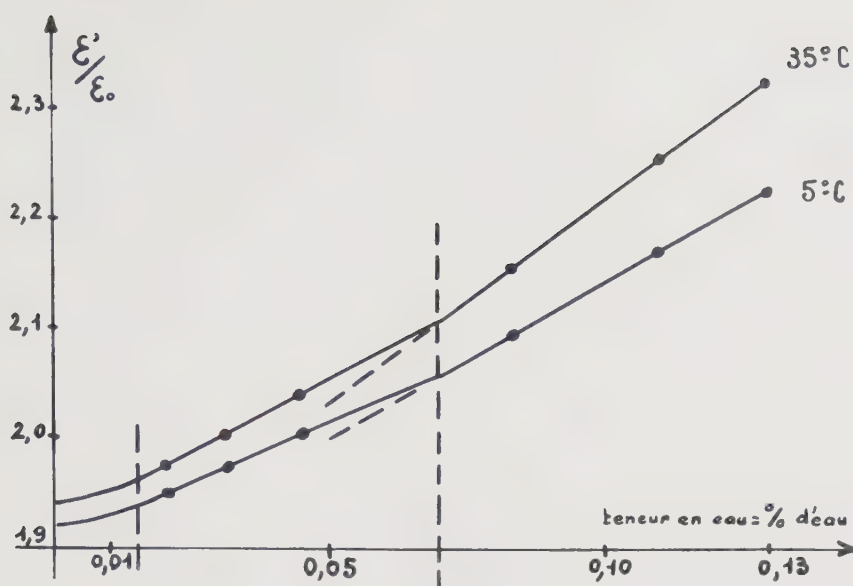
MESURES A FREQUENCE FIXE

I - INFLUENCE de la TENEUR en EAU de l'ECHANTILLON.

Au début de ce travail, nous ne disposions comme source hyperfréquence que d'un Klystron 2 K 25 dont la fréquence d'utilisation était de 9800 Mhz et les premières mesures ont eu pour but d'étudier l'influence d'une déshydratation isotherme sur la constante diélectrique et les pertes.

Un essai d'hydratation dans la cellule a été tenté, mais sans succès. En effet, un trou de quelques dixièmes de millimètres met en communication la cellule avec l'extérieur ; ce dispositif (Fig. III-3) permet de mettre sous vide la substance ou d'y adsorber des gaz, directement au cours des mesures sans modifier la position de la cellule. Par contre, lorsqu'on envoie de la vapeur d'eau, les grains de caséine proches du trou se gonflent immédiatement et obstruent l'ouverture.

La cellule, remplie de 3 g. de caséine, est placée à l'extrémité de la ligne et la deshydratation est obtenue par pompage à température ambiante. De temps à autre, on isole la cellule, et lorsque l'équilibre est atteint, on mesure la permittivité complexe correspondant à l'état d'hydratation de la substance.



- Figure IV -1 - Isothermes diélectriques de deshydratation

La figure IV-1 reproduit les isothermes de la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau, respectivement pour les températures de 5 et 35°C. Chaque isotherme est formée de deux segments de droite dont le point d'intersection correspond à une teneur en eau de 0,07 ou à une adsorption de 7 % d'eau en poids. Toutes les isothermes ont été tracées entre ces deux températures de 5° en 5°C et présentent toutes la même allure.

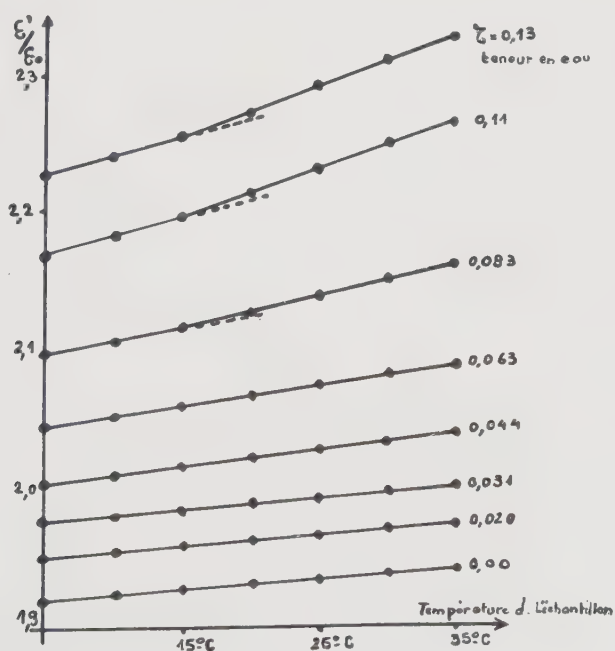


Figure IV- 2 - Constante diélectrique en fonction de la température

Ces résultats peuvent être représentés différemment ; sur la figure IV-2, nous avons porté la constante diélectrique en fonction de la température pour les diverses teneurs en eau examinées. Pour des teneurs inférieures à 7 % d'eau, valeur qui correspond à la transition observée précédemment, on a rigoureusement des droites ; par contre, pour des échantillons plus hydratés, nous remarquons un accident aux environs de 15°C. Pour illustrer ce fait, la figure IV-3 représente la pente des courbes $\epsilon' = f(T)$ en fonction de la teneur en eau et on constate que lorsque la température est inférieure à 15°C, la pente est une fonction linéaire de la teneur en eau ; par contre, pour des températures plus élevées, l'accident signalé précédemment est à nouveau marqué.

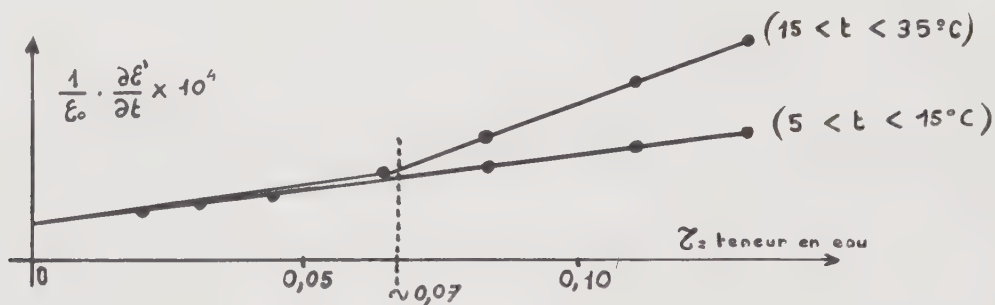


Figure IV- 3 - $\left(\frac{\partial \epsilon'}{\partial t} \right)_\tau = f(\tau)$ (τ = teneur en eau)

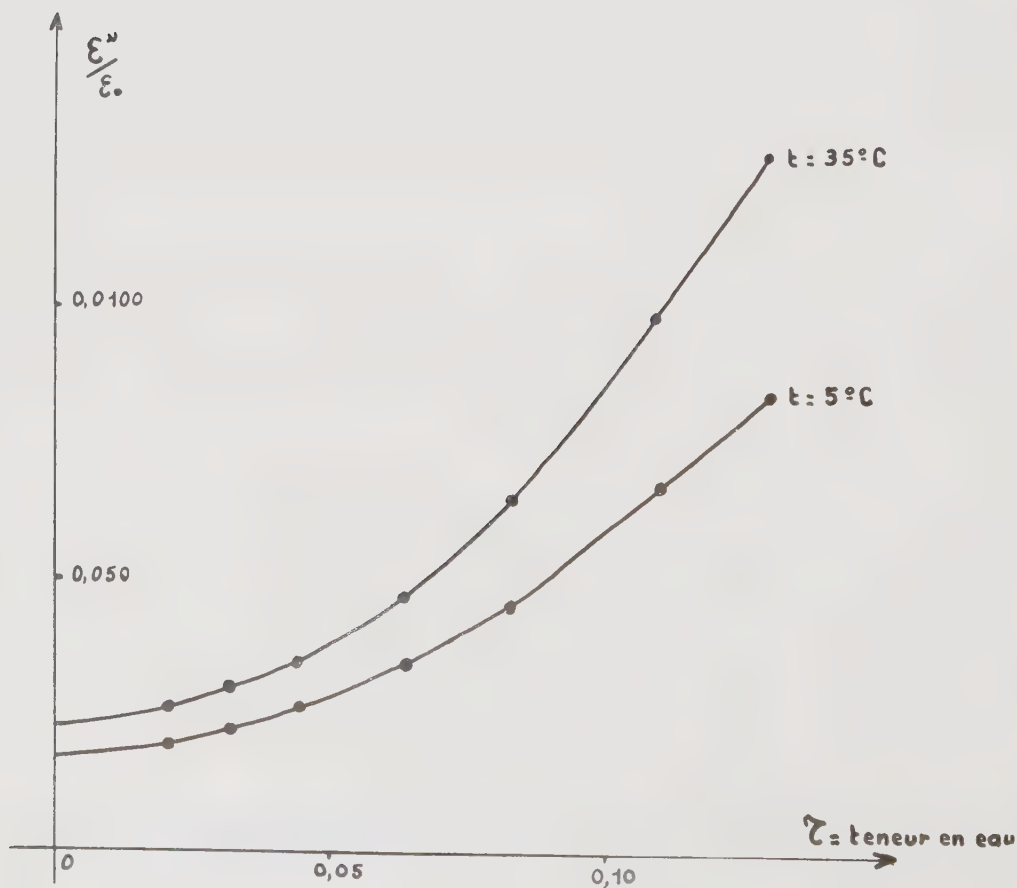


Figure IV- 4 - Deshydratation isotherme : influence sur les pertes.

La même étude a été faite pour les pertes. La figure IV-4 donne l'allure des isothermes de deshydratation et, fait absolument normal, les pertes diminuent en même temps que la teneur en eau. Les pertes varient linéairement en fonction de la température pour chaque état d'hydratation et sur la figure IV-5, nous avons représenté la pente de ces droites en fonction de la teneur en eau. Cette dernière courbe met très nettement en évidence la transition observée sur la constante diélectrique.

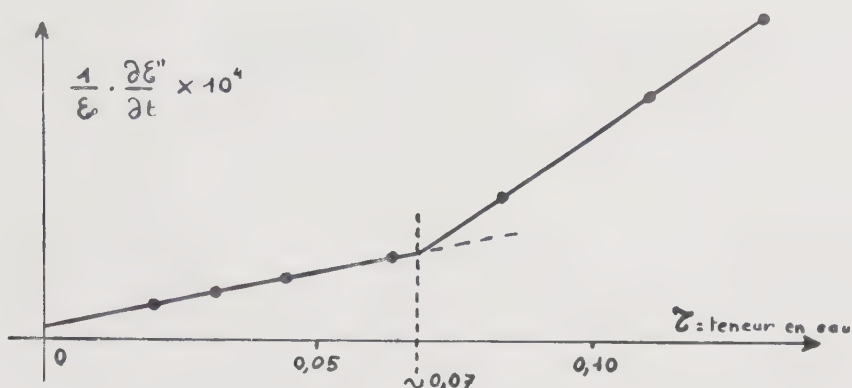


Figure IV- 5 $-\left(\frac{\partial \epsilon''}{\partial t}\right)_{\tau} = f(\tau)$ (τ = teneur en eau)

Signalons enfin qu'une isotherme de deshydratation a été tracée à 2 Mégacycles à l'aide d'un Dipolmètre WTW ; l'appareil est adapté uniquement à la mesure des constantes diélectriques. L'isotherme a la même allure qu'en hyperfréquence et la cassure signalée ci-dessus se reproduit sensiblement pour la même valeur de la teneur en eau.

L'expérience révèle donc un fait important : l'étude électrique de la deshydratation met en évidence deux domaines que les méthodes thermo-dynamiques classiques ne distinguent pas. Tout se passe comme si les molécules d'eau adsorbées lorsque le taux d'humidité est supérieur à 7 %, étaient plus actives vis-à-vis de la constante diélectrique et des pertes. Or, d'après l'étude faite au premier chapitre, les sites occupés par l'eau seraient équivalents. Pourquoi, dans ces conditions, le caractère polaire de certaines molécules serait-il plus accentué ? Nous trouverons ici la justification et l'originalité de l'étude entreprise par la méthode électrique, qui distingue des sites thermodynamiquement équivalents. En effet, le seul paramètre lié à l'isotherme d'adsorption est l'énergie de fixation de la molécule ; mais il semble qu'on néglige le caractère cinétique de l'équilibre obtenu et le phénomène diélectrique pourrait être sensible au passage d'un site à l'autre. Chaque site correspond à une position d'équilibre stable et le mécanisme invoqué suppose le franchissement d'une barrière de potentiel (ref. 18 et 19). En l'absence de champ extérieur les probabilités de transition $A \rightarrow B$ (fig. IV-6) et $B \rightarrow A$ sont égales. L'application d'un champ E dans la direction $A B$ augmente au voisinage de A le potentiel d'une quantité ebE . Les probabilités de transition par franchissement thermique de la barrière sont alors différentes et l'un des deux sites se trouve favorisé par rapport à l'autre, faisant ainsi apparaître un moment supplémentaire, d'autant plus important que ce phénomène met en jeu des particules plus chargées.

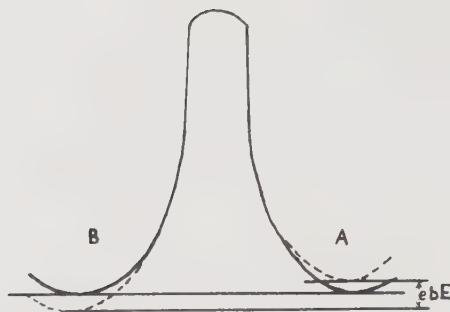


Figure IV- 6 - Fuits depotentiel

Si nous appliquons ces considérations à la caséine, le passage d'une molécule d'eau d'un site à un site voisin ne peut avoir lieu que si le site voisin est inoccupé, ce qui obligerait à admettre que ce mécanisme n'est possible que pour les teneurs en eau les plus faibles. Au fur et à mesure du remplissage de la monocouche, la probabilité d'observer de telles transitions doit tendre vers zéro et les variations de la constante diélectrique liées à la fixation d'une même quantité d'eau doivent être plus faibles pour les teneurs en eau les plus élevées. Or l'expérience montre au contraire (fig. IV-1) que la pente de la courbe $\epsilon' = f(\tau)$ est plus forte lorsque la monocouche tend à être saturée. Il faut donc penser que si un mécanisme de ce type existe, il est étroitement lié à la présence d'eau et ne peut avoir lieu que si le nombre de sites occupés est suffisamment grand pour qu'au voisinage de chacun des sites occupés il y en ait au moins un qui le soit. Or les sites sont vraisemblablement les liaisons peptidiques et les fonctions libres de la protéine. La présence d'eau pourrait favoriser l'ionisation des fonctions acides faibles par formation d'un ion H_3O^+ . L'augmentation de la constante diélectrique pour des teneurs en eau supérieures à 7 % serait donc due à deux causes ; d'abord la fixation de nouvelles molécules d'eau dont la contribution est la même tout au cours de l'hydratation et ensuite, le mécanisme du transfert d'un proton d'un site à un site voisin. Ce transfert de charge contribue fortement à la polarisation du milieu.

Il est alors naturel de comparer les résultats obtenus avec l'eau à ceux obtenus lors de l'adsorption d'un gaz à réaction basique, comme l'ammoniac, ou acide, tel le gaz chlorhydrique qui peuvent fortement influencer le comportement des protons.

II - ADSORPTION D'AMMONIAC.

L'étude de l'adsorption d'ammoniac a été particulièrement poussée, en effet, si l'on se reporte au tableau I-1, on constate que les fonctions acides libres de la caséine sont beaucoup plus nombreuses que les fonctions basiques. En particulier, les ponts phosphoriques et pyrophosphoriques portent un équivalent de 0,5 millimole/gramme de fonctions acides très vraisemblablement plus fortes que celles des acides glutamique et aspartique ou des liaisons peptidiques.

a) Isothermes d'adsorption. Deux expériences ont été réalisées : la première sur un échantillon très peu hydraté (teneur en eau = 1 %) et la seconde sur de la caséine ayant un taux d'humidité de 13 %. Les deux isothermes sont du type de LANGMUIR, qui caractérise une adsorption par sites.

Dans le premier cas, l'équilibre est assez long à obtenir, en moyenne trois à quatre jours, et tout l'ammoniac fixé peut être désorbé, ce qui a été vérifié d'une part par pesée de l'ampoule et d'autre part au réactif de NESSLER en milieu aqueux. Le phénomène est donc réversible et les équations thermodynamiques sont applicables dans ce cas. La monocouche d'ammoniac

représente 1,7 millimoles d'ammoniac par gramme de caséine et est nettement inférieure au volume de la monocouche d'eau. L'énergie de liaison de l'ammoniac, calculée par la mécanique statistique à partir des mêmes hypothèses que dans le cas de l'eau, est de 13,5 kcal/mol.; ce chiffre correspond assez bien à une chaleur de neutralisation.

Lorsque la caséine est hydratée, le volume de la monocouche augmente très légèrement jusqu'à 2,1 millimole/gramme ; la présence d'eau faciliterait donc la fixation d'ammoniac, peut être en libérant quelques protons supplémentaires. L'énergie de liaison a la même valeur que pour un échantillon peu hydraté.

Cette différence de comportement entre l'eau et l'ammoniac semble s'interpréter d'une manière naturelle en admettant que l'adsorption d'ammoniac correspond à la neutralisation des fonctions acides libres, qui représentent au total un équivalent de 2,5 millimoles/gramme de caséine. Il est vraisemblable que les liaisons peptidiques sont peu affectées par l'adsorption d'ammoniac.

b) Etude diélectrique. Les résultats de l'étude d'adsorption d'ammoniac sur de la caséine peu hydratée, reportés sur la figure IV-7, mettent en évidence une transition pour une quantité d'ammoniac de 0,18 millimoles/gramme. Ce chiffre est beaucoup trop faible pour correspondre à la neutralisation d'une catégorie de fonctions acides libres et nous avons pensé le rapprocher plutôt de la quantité d'eau résiduelle de l'ordre de 1,3 %. Cette eau résiduelle serait peut-être ionisée, ce qui favoriserait la fixation d'ammoniac.

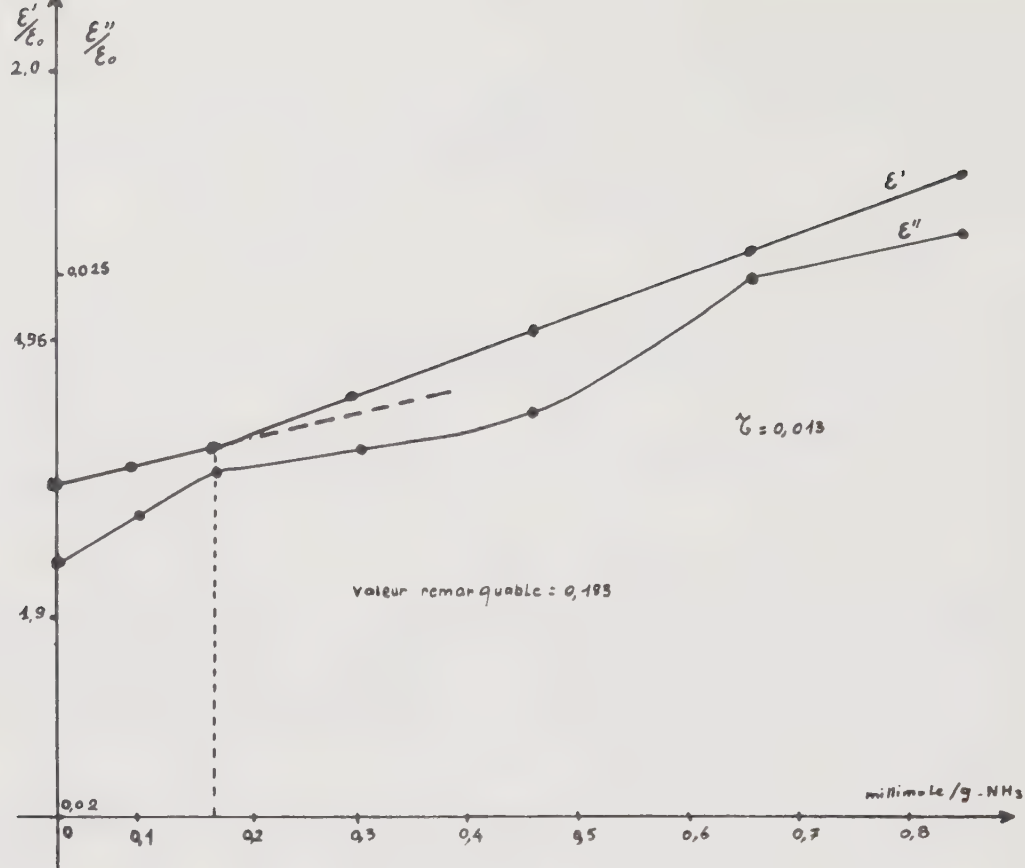


Figure IV- 7 - Adsorption d'ammoniac sur caséine deshydratée

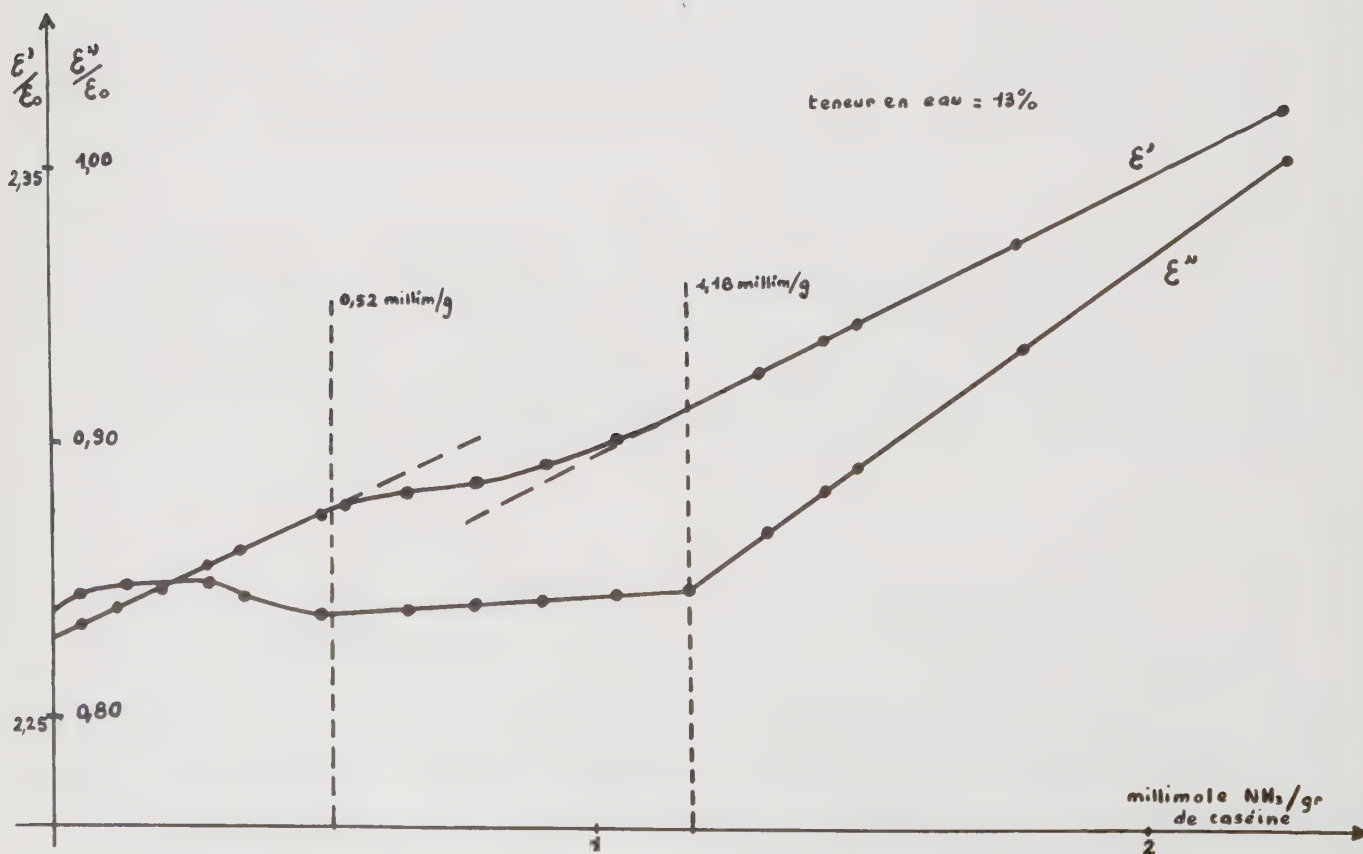


Figure IV- 8 - Adsorption d'ammoniac sur caséine à 13 % d'eau

Par contre, comme le montre la figure IV-8, pour un échantillon à 13 % d'eau, l'expérience révèle deux accidents respectivement pour 0,52 et 1,18 millimoles de gaz adsorbé par gramme de caséine. D'après les travaux de FELDEN et KHODADADI (ref. 20) sur le gel de silice, ces valeurs correspondraient à diverses phases de la neutralisation des fonctions acides libres ; en particulier, le premier accident pourrait être dû à la neutralisation des fonctions phosphoriques libres, équivalentes à 0,5 millimole /gramme, et qui, le fait se trouve ainsi vérifié, sont certainement plus fortes que les autres fonctions acides. Le deuxième stade pourrait s'interpréter en pensant aux fonctions des acides glutamique et aspartique. Mais le fait que nous ayons affaire à des acides faibles ne permet pas de relier quantitativement la position de l'accident au nombre de fonctions acides.

Il faut d'ailleurs bien remarquer que les diverses phases de la neutralisation des fonctions acides n'apparaissent, du point de vue diélectrique, qu'avec un échantillon hydraté, ce qui confirme l'hypothèse d'ionisation des fonctions par l'eau adsorbée qui rend les protons plus mobiles.

III - ADSORPTION de GAZ CHLORHYDRIQUE.

Le cas de l'acide chlorhydrique conduit à des résultats d'interprétation physico-chimique difficile car, étant donné la faible désorption, le phénomène n'est pas réversible. Une isotherme a été tracée pour un échantillon de faible teneur en eau (1,5 %). L'adsorption est du type de LANGMUIR, la monocouche correspondant à 3,4 millimoles/gramme de caséine, mais il est impossible de retirer plus de 1,5 millimoles/gramme de gaz adsorbé. Le début de l'adsorption comporte l'occupation irréversible de certains sites, ce qui semble confirmer par le fait que l'équilibre est atteint très rapidement (de l'ordre d'une heure). Par contre, en fin de manipulation, il fallait attendre quelques jours pour ne plus observer aucune variation de la pression du gaz en équilibre avec la substance.

D'autre part, la fixation de gaz chlorhydrique s'accompagne d'un noircissement de la substance, dû peut-être à une dégradation. Mais on doit noter que l'adsorption ultérieure d'ammoniac fait disparaître grain après grain et très lentement, cette coloration. Cet argument n'est peut-être pas suffisant pour affirmer qu'il n'y a pas de dégradation et, pour cette raison, nos essais ont été très limités.

Au cours des études effectuées, nous nous sommes aperçus que les résultats obtenus dans les mesures de permittivité variaient notablement lorsque l'on changeait de klystrons et pour préciser les phénomènes observés, nous avons entrepris une étude à fréquence variable à l'aide d'un carcinotron.

Chapitre V

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA CASEINE EN FONCTION DE LA FREQUENCE

I - DIFFICULTES RENCONTREES.

Dans les mesures décrites précédemment, le taux d'ondes stationnaires et la phase varient relativement peu au cours d'une même expérience. En particulier, le taux d'ondes stationnaires dont la mesure est toujours délicate, du fait de l'atténuation de la ligne de mesure, est toujours obtenu par un pointé du champ électrique, au même endroit de la ligne, de telle sorte que les variations observées sont significatives. Or l'étude que nous poursuivons s'attache plus aux variations de la permittivité qu'à sa valeur intrinsèque. Dans les mesures à fréquence fixe, les imprécisions systématiques sont toujours dans le même sens et du même ordre de grandeur.

Lorsque la fréquence varie dans de grandes proportions, les mesures sont effectuées presque sur une octave, la détermination précise de la phase exigerait que pour chaque longueur d'onde, on pointe un minimum du champ électrique lorsque la ligne est terminée par un court-circuit et le déplacement de ce minimum quand on met en place la cellule de mesure. Mais ce procédé entraînerait une erreur peu contrôlable, car, on n'est jamais absolument certain de remettre la cellule à la même position. D'autre part, chaque mesure durerait un temps trop important car il faudrait attendre que la température de la cellule se soit stabilisée pour que la mesure soit valable. On a préféré étalonner l'appareil de mesure et tracer la courbe donnant la position du minimum en fonction de la longueur d'onde ; il restait ensuite à déterminer pour chaque longueur d'onde, la position du minimum avec la cellule et le déplacement se mesure graphiquement.

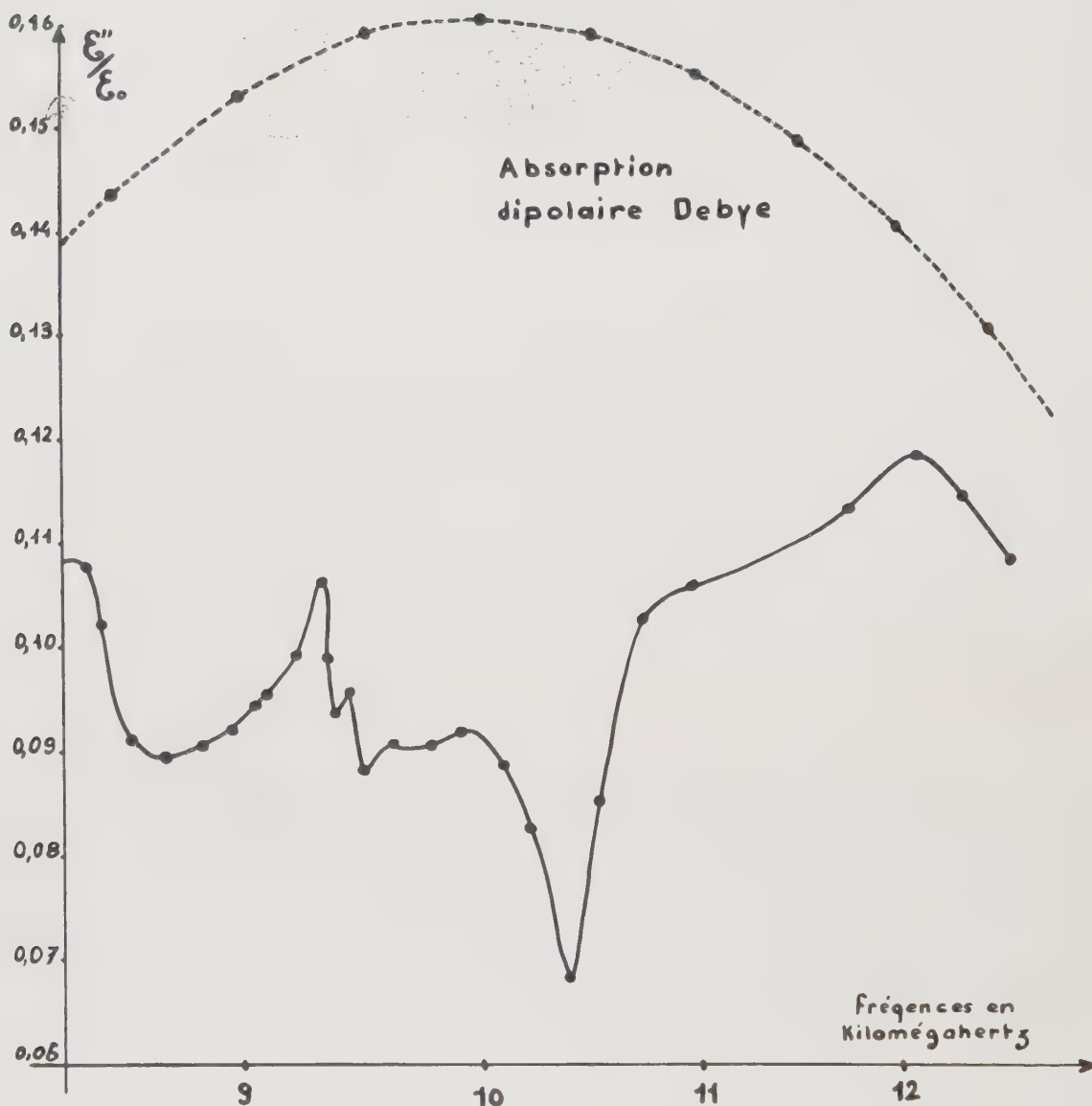
Par contre, la mesure du taux d'ondes stationnaires est davantage sujette à caution. En effet, il se mesure au voisinage d'un minimum et surtout lorsqu'il est faible, il est très sensible à l'atténuation de la ligne. Comme nous l'avons signalé dans un chapitre précédent, on le corrige en tenant compte de ce facteur, mais il est évident que ce procédé diminue la précision de la méthode de mesure. Néanmoins, cette correction est indispensable car les T.O.S. sont mesurés en tous points de la ligne et leur comparaison n'a de sens que dans la mesure où la valeur obtenue est indépendante de la position de la sonde.

D'autre part, les calculs supposent le guide parfaitement conducteur, les raccords bien ajustés ; en fait, les tolérances mécaniques de construction des appareils peuvent introduire des réflexions parasites plus sensibles à certaines fréquences et qu'il semble difficile d'éliminer. Les mesures ont été faites sur différents échantillons de même impédance, mais avec des raccords différents, des lignes de mesure différentes, des atténuateurs différents et il semble logique d'admettre que les défauts mécaniques, dans le cas où ils produiraient des effets parasites, n'agiraient pas de façon identique lorsqu'on remplace un élément de guide par un autre. Nous nous attacherons donc tout particulièrement au caractère permanent des accidents observés.

Enfin, il faut remarquer que, même dans le cas idéal où les inconvénients que nous venons de mentionner ne se rencontrent pas, la sensibilité de la mesure dépend de la fréquence. La meilleure précision est obtenue lorsque la longueur de la cellule est telle que le taux d'ondes stationnaires soit maximum. Or, on le signalait dans l'étude de la méthode de mesure, ce dernier varie avec la fréquence pour un échantillon donné et il semble impraticable de modifier continuellement la longueur de la cellule de façon à se trouver toujours dans les conditions idéales.

II- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les premières mesures ont été faites sur de la caséine dont la teneur en eau est de 12 % et dans un domaine de fréquences allant de 8.200 à 12.500 MHz (réf. 12, 14 et 15). En dehors de cette région, le matériel n'est plus adapté.



- Figure V - 1 - Spectre de la caséine à 12 % d'eau

Les résultats concernant les pertes diélectriques sont consignés sur la figure V-1. Le schéma révèle des maximums très nets, en particulier pour les fréquences voisines de 9.300 MHz et 11.500 MHz. Ce phénomène était tout à la fois inattendu et surprenant et les mesures ont été reprises avec une autre cellule contenant un échantillon de teneur en eau assez voisine, soit 0,13. La courbe de la figure V-2 révèle sensiblement les mêmes accidents, leur amplitude relative ayant toutefois très légèrement varié. Il faut noter immédiatement que tous les échantillons étudiés ont toujours présenté les mêmes particularités.

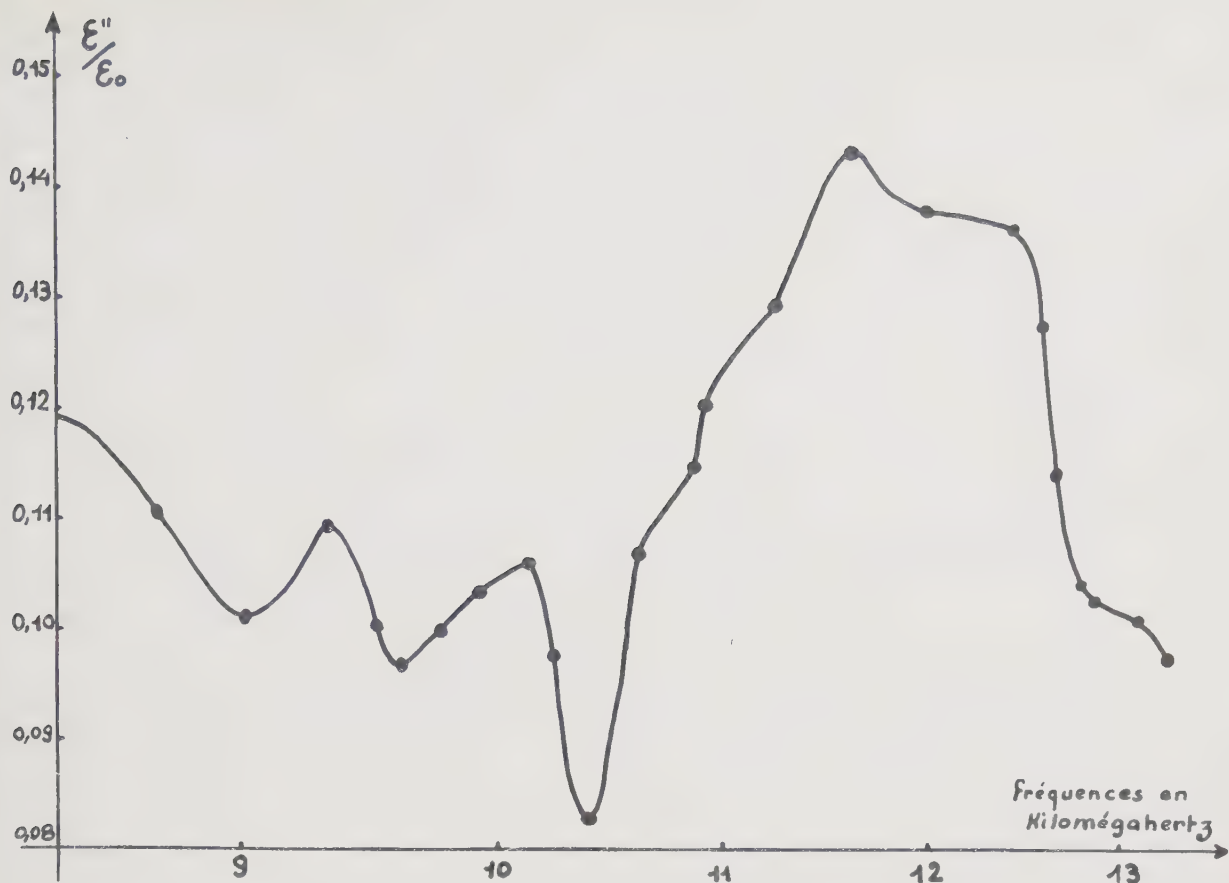


Figure V - 2 - Spectre de la caséine à 13 % d'eau

Or ce fait est inattendu, car, dans la région où l'on travaille, on observe habituellement une absorption de type DEBYE et la nature du problème étudié permettait d'espérer retrouver un phénomène de ce type sur les substances naturelles chargées d'humidité. En effet, le temps de relaxation de l'eau situe sa bande d'absorption aux environs de 1,25 cm tandis que celle de la glace est observée en radiofréquences. On s'attendait à trouver une distribution de temps de relaxation intermédiaire entre celui de l'eau libre et celui de la glace. Cette distribution aurait permis de se faire une idée sur le caractère plus ou moins lié de l'eau sur les protéines. En fait, les maximums sont beaucoup trop aigus pour que le phénomène puisse être attribué à une absorption de type DEBYE ou à quelque autre mécanisme moléculaire à même caractère phénoménologique. A cet effet, nous avons tracé sur le même graphique (fig. V-1) et à la même échelle, la courbe d'absorption qui correspond à un temps de relaxation unique $T = 1.59 \cdot 10^{-9}$ sec. ($\nu = 10^{10}$ hz ou $\lambda = 3$ cm) et nous constatons que les variations de ϵ'' sont beaucoup plus rapides que celles qui seraient observées dans ce cas et à fortiori avec une distribution de temps de relaxation qui aurait pour effet d'étaler davantage le phénomène d'absorption.

Ce phénomène paraît donc irréductible à un mécanisme classique en hyperfréquences ; aussi, avant d'avancer des hypothèses d'interprétation, nous allons essayer de l'observer par une autre méthode, dont la description fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre VI

METHODE OPTIQUE D'OBSERVATION DU SPECTRE DE LA CASEINE

Le principe de la méthode est très simple : mesure simultanée des puissances incidente I , réfléchie R et transmise T par un échantillon d'épaisseur d ; ces mesures permettant la détermination d'un coefficient d'extinction k , tel que :

$$T = (I-R) e^{-kd} \quad (\text{VI-1})$$

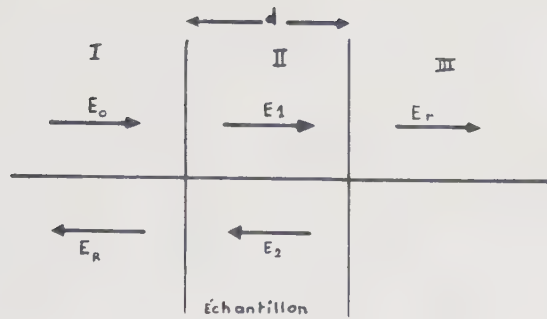
Cette relation exprime le fait que l'onde pénétrant dans l'échantillon est atténuée exponentiellement lorsqu'il y a absorption. Cette formule est utilisée directement en spectroscopie ultra-violette et visible, où la longueur d'onde de la radiation est négligeable vis-à-vis de l'épaisseur traversée ; par contre, il est important de préciser ses conditions de validité en hyperfréquences et de relier le coefficient d'extinction k aux grandeurs mesurées précédemment, soit α et β , soit ε' et ε'' .

I - THEORIE de la METHODE dans des MILIEUX ILLIMITES

Considérons une onde plane polarisée d'intensité E_0 se propageant suivant la direction Ox . Au point O , elle rencontre une lame infinie d'épaisseur d . Une partie de l'onde pénètre dans le milieu absorbant et atteint la deuxième face, sur laquelle elle se réfléchit partiellement ; cette onde réfléchie traverse à nouveau l'échantillon et chaque rencontre avec une face dédouble en quelque sorte l'onde incidente en une onde réfléchie et une onde transmise.

L'utilisation des équations de Maxwell a l'avantage de fournir des relations simples et rigoureuses entre les intensités des ondes résultant de la superposition des ondes décrites précédemment. Ce procédé de calcul ignore la structure complexe des ondes dont il tient compte implicitement.

En se reportant à la figure VI-1, les notations seront les suivantes :



- Figure VI- 1 - Principe de la méthode

E_o : intensité complexe de l'onde incidente

E_R : intensité complexe de l'onde résultante réfléchie

E_1 : intensité de l'onde résultante transmise dans le milieu dispersif

E_2 : intensité de l'onde réfléchie par la seconde face

E_T : intensité de l'onde résultante transmise par la lame

Dans la partie 1) ; l'équation de l'onde aura pour valeur : $E_o e^{-\gamma_1 x} + E_R e^{\gamma_1 x}$

en 2) ; $E_1 e^{-\gamma'_1 x} + E_2 e^{\gamma'_1 x}$

et l'onde transmise en 3 : $E_T e^{-\gamma_1 x}$

Il suffit d'écrire la continuité des composantes tangentielles du champ et de ses dérivées aux points d'abscisse 0 et d, limitant l'échantillon. Par élimination des champs E_1 et E_2 , on exprime E_o et E_R en fonction de E_T comme suit :

$$E_o = E_T \frac{e^{-\gamma_1 d}}{2\gamma'_1 \gamma_1} \left[(\gamma'_1 + \gamma_1)^2 e^{\gamma'_1 d} - (\gamma'_1 - \gamma_1)^2 e^{-\gamma'_1 d} \right]$$

$$E_R = E_T \frac{e^{-\gamma_1 d}}{2\gamma_1 \gamma'_1} (\gamma'_1 + \gamma_1) (\gamma'_1 - \gamma_1) \left[e^{-\gamma'_1 d} - e^{\gamma'_1 d} \right] \quad (VI-2)$$

Explicitons le facteur de propagation :

$$\gamma_1 = \frac{2\pi j}{\lambda} \quad \gamma'_1 = \frac{2\pi j}{\lambda} (\alpha + j\beta)$$

en les portant dans (VI-2) et en supposant que $\beta \ll \alpha$, on arrive à :

$$\frac{|E_o|^2}{|E_T|^2} = \frac{1}{16\alpha^2} \left[(\alpha+1)^4 e^{\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} + (\alpha-1)^4 e^{-\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} - 2(\alpha-1)^2(\alpha+1)^2 \cos \frac{4\pi\alpha d}{\lambda} \right] \quad (VI-3)$$

$$\text{et} \quad \frac{|E_R|^2}{|E_T|^2} = \frac{1}{16\alpha^2} (\alpha-1)^2 (\alpha+1)^2 \left[e^{\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} + e^{-\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} - 2 \cos \frac{4\pi\alpha d}{\lambda} \right]$$

Remarquons que ces expressions donnent les rapports des puissances mesurées : I/T et R/T.

Dans les milieux non dispersifs, α et β sont constants ; mais en général, β est beaucoup plus petit que α , si bien que, lorsque la fréquence varie peu, chacune de ces expressions comprend d'une part les deux premiers termes où figure β et qui ne varient que très lentement, et d'autre part le dernier terme, commun aux deux expressions (VI-3), et qui varie sinusoidalement avec une période $\Delta\lambda = \frac{c}{2\alpha d}$

Une caractéristique d'un milieu non dispersif sera donc d'avoir des courbes de I/T et de R/T présentant des variations sinusoidales en fonction de la fréquence.

De plus, si nous formons l'expression I-R/T, qui, d'après (VI-1), contient la définition du coefficient d'extinction k, elle vaut :

$$\frac{I-R}{T} = \frac{1}{4\alpha} \left[(\alpha+1)^2 e^{\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} - (\alpha-1)^2 e^{-\frac{4\pi\beta d}{\lambda}} \right] \quad (VI-4)$$

et ne contient plus de termes sinusoidaux.

Chaque fois que l'application numérique a été faite avec les valeurs obtenues pour la caséine, pour $d = 5 \text{ cm}$, le deuxième terme a toujours été trouvé négligeable devant le premier ; il l'est d'autant plus que la cellule de mesure est plus longue. L'expression se réduit alors à :

$$\frac{I-R}{T} = \frac{(\alpha+1)^2}{4\alpha} e^{\frac{4\pi\beta d}{\lambda}}$$

et la comparaison avec (VI-1) conduit à poser :

$$k = \frac{4\pi\beta}{\lambda} \quad (VI-5)$$

l'identification rigoureuse supposerait que $\frac{(\alpha+1)^2}{4\alpha}$ soit égal à : 1 ; pour la caséine $\alpha \sim 1,5$ et cette expression vaut 1,06.

La relation (VI-5) peut donc être prise comme base de comparaison.

Or :

$$k'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2\alpha\beta$$

d'où :

$$k\lambda = \frac{2\pi}{\alpha} \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \quad (VI-6)$$

Dans la mesure où α peut être considéré comme constant à travers tout le spectre, la représentation de $k\lambda$ en fonction de la fréquence doit être semblable à celle de ϵ'' .

2 - APPLICATION de la METHODE au CAS d'une PROPAGATION dans un GUIDE d'ONDES.

Le calcul est exactement le même, mais les facteurs de propagation γ et γ' sont modifiés par la présence du guide. En particulier, dans le guide :

$$\gamma = \frac{2\pi j}{\lambda_g} \quad \text{où } \lambda_g \text{ est la longueur d'onde dans le guide}$$

$$\gamma' = j - \gamma_1'^2 - \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} \quad \text{où } \lambda_c \text{ est la longueur d'onde de coupure du guide}$$

en revenant aux coefficients α et β , et en négligeant β^2 devant α^2 , on obtient :

$$\gamma' = \frac{2\pi j}{\lambda_g} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right) \sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2} - 2j\alpha\beta$$

or λ_g/λ est à peine plus fort que l'unité et décroît lentement avec la fréquence. De même (λ/λ_c) varie lentement et de façon non périodique.

Pour un domaine de fréquence assez restreint, on peut donc poser :

$$\gamma' = \frac{2\pi j}{\lambda_g} (a - jb) \quad \text{et } \gamma = \frac{2\pi j}{\lambda_g}$$

et a et b se déduisent de α et β par les relations :

$$a^2 \sim \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \left[\alpha^2 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right] \quad \text{et} \quad \frac{ab}{\lambda_g^2} = \frac{\alpha\beta}{\lambda^2}$$

on reviendrait alors aux résultats du paragraphe précédent en remplaçant α par $\alpha = a \frac{\lambda_g}{\lambda}$ et β par $\beta' = \frac{b\lambda_g}{\lambda}$

Dans le cas où l'on peut supposer que α est sensiblement constant, α' ne variera que très lentement, il en sera de même pour β . En effectuant ces mesures dans un guide d'ondes, on doit retrouver, pour un milieu non dispersif, des variations sinusoïdales en fonction de la fréquence pour I'/T et R/T .

Quant à la relation (VI-6), le coefficient k_g mesuré dans le guide d'onde serait relié au coefficient réel k par $k \sim k_g \frac{\lambda}{\lambda_g}$.
 Pratiquement, on devra confronter les valeurs de $k_g \frac{\lambda^2}{\lambda_g^2}$, en fonction de la fréquence, à celle de ϵ'' . En fait, le facteur λ^2/λ_g^2 varie très peu lorsqu'on décrit le spectre et la représentation de k_g donne directement les renseignements qualitatifs que nous voulons obtenir.

3 - DISPOSITIF de MESURES.

Le dispositif est schématisé sur la figure VI-2. Les puissances à mesurer sont prélevées à l'aide de coupleurs directifs 30 db. Placés comme l'indique la figure, le premier CD 1 prélève une fraction de la puissance incidente, le deuxième CD 2 une fraction de la puissance réfléchie et le troisième CD3 une fraction de la puissance transmise. Cette dernière aurait pu être mesurée directement, et sans l'atténuation due au coupleur, mais il est préférable de mesurer des puissances du même ordre de grandeur et c'est pourquoi le troisième coupleur a été mis en place. En bout de ligne, une charge adaptée CA absorbe la puissance transmise et élimine ainsi l'onde qui serait réfléchie par l'extrémité de la ligne. L'échantillon, placé dans un morceau de guide d'ondes, fermé à ses deux extrémités par une feuille de mica, est disposé entre les coupleurs CD 2 et CD 3.

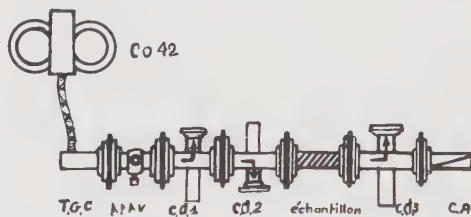


Figure VI - 2 - Dispositif de mesure

Nous avons essayé une mesure directe des puissances incidente, réfléchie et transmise, en adaptant des thermistances aux coupleurs directifs. La puissance se lit alors directement au pont bolométrique, mais nous avons été gêné par le peu de sensibilité des détecteurs et par la faible largeur de bande des thermistances. Nous avons préféré utiliser un montage cristal accordable, relié directement au millivoltmètre. Si la détection est quadratique, l'indication du millivoltmètre est proportionnelle à la puissance mesurée. Pour éviter toute correction aléatoire et pour effectuer des comparaisons valables, les trois puissances I, T et R ont été mesurées avec le même support de cristal accordable que l'on transporte d'un coupleur directif à l'autre. Lorsque les trois valeurs sont obtenues, on vérifie que la puissance incidente n'a pas varié, ce qui contrôle la stabilité du carcinotron et assure que l'accord du cristal n'a pas été modifié lors des déplacements de son support.

L'ensemble des mesures a été précédé d'un étalonnage comparatif des coupleurs directifs. L'élément de guide qui contient l'échantillon était vide et les courbes I/T et R/T ont été tracées. Pour ce faire, il faut, soit remplacer la charge adaptée par un court-circuit de façon à avoir une puissance réfléchie égale à la puissance incidente, soit inverser le deuxième coupleur directif pour mesurer également la puissance incidente. Cette deuxième méthode est la seule valable car la présence d'ondes stationnaires, à minima nuls, perturbe légèrement la mesure de la puissance réfléchie lorsque la ligne s'achève sur un court-circuit. Par contre, on a vérifié que cet inconvénient n'intervient pratiquement pas dans les mesures du coefficient d'absorption d'une substance, car la puissance réfléchie n'est qu'une fraction de la puissance incidente et le taux d'ondes stationnaires est toujours assez important dans la région de la mesure.

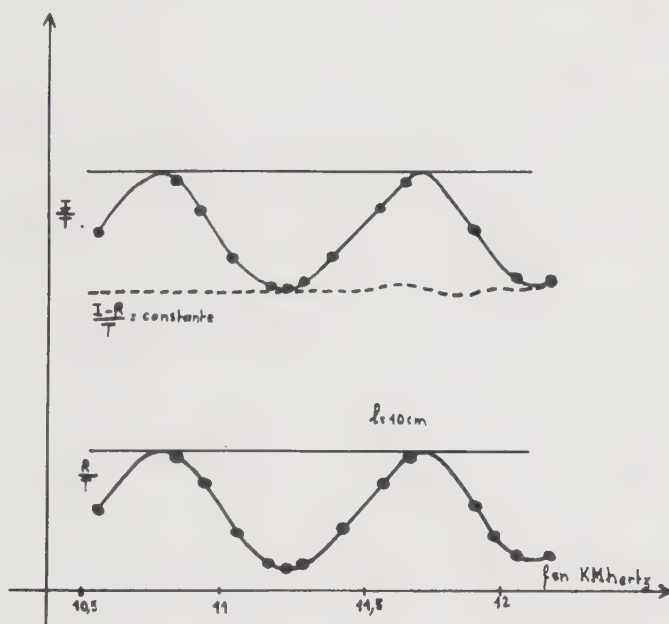


Figure VI - 3 - Exemple de la paraffine

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les mesures entreprises ont porté sur deux points : d'abord le test des variations sinusoïdales de I/T et R/T en fonction de la fréquence et ensuite, l'obtention du spectre de la caséine.

1°) Comparaison entre plexiglas, paraffine et caséine.

Les figures VI-3, VI-4 et VI-5 donnent les courbes de I/T et R/T en fonction de la fréquence, respectivement pour le plexiglas, la paraffine et la caséine. Les échantillons de plexiglas et paraffine ont 10 cm de longueur, tandis que pour la caséine, plus absorbante, la longueur de la cellule n'est que de 5 cm. Or, pour la paraffine et le plexiglas, les courbes présentent assez bien une allure sinusoïdale. Dans chaque cas, à partir de la période et de l'amplitude de la courbe, qui dépendent toutes deux essentiellement de X , on a retrouvé la valeur de la constante diélectrique des deux corps en hyperfréquences.

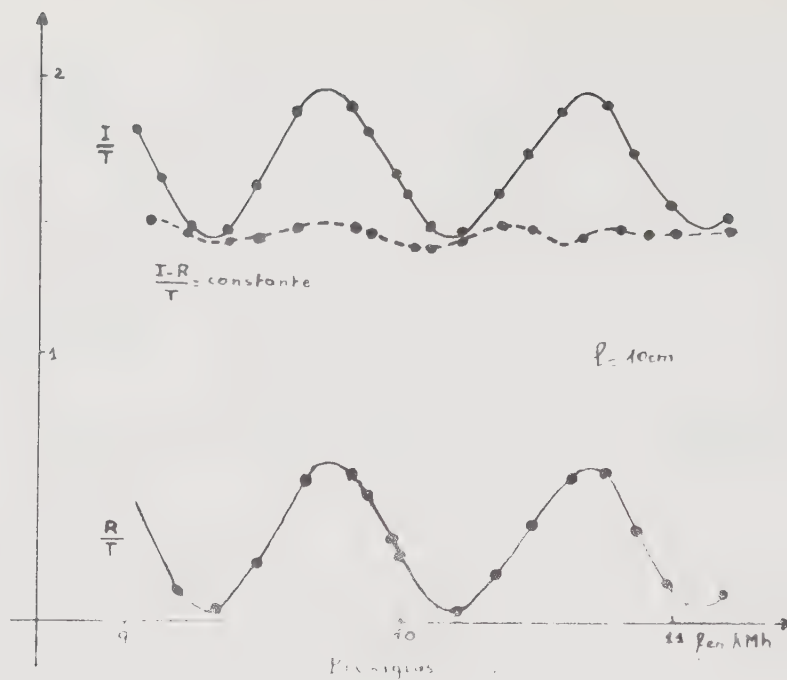


Figure VI - 4 - Exemple du plexiglas

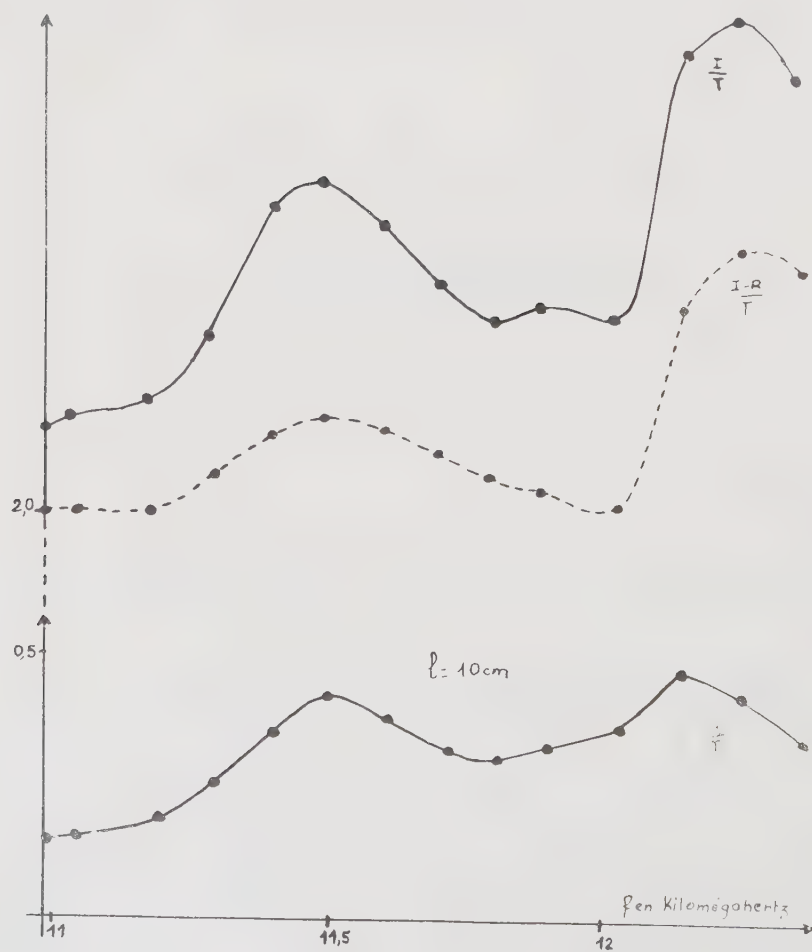


Figure VI - 5 - Cas de la caséine

De plus, la courbe $I-R/T$ est sensiblement une constante pour la paraffine, ce qui, comme on pouvait s'y attendre, montre que ce corps ne présente pas de dispersion dans cette région.

Pour le plexiglas, la courbe $I-R/T$ fluctue autour d'une position moyenne et l'imprécision doit être due aux mesures de la puissance transmise qui est plus faible que dans le cas de la paraffine. Néanmoins, on peut considérer que le plexiglas ne présente pas de dispersion dans le domaine étudié.

Si par contre, nous examinons les courbes pour la caséine, la régularité des sinusoïdes a disparu et la courbe $I-R/T$ laisse supposer une absorption variable avec la fréquence.

2°) Mais l'étude complète de la caséine a été réalisée avec une cellule de 5 cm ; la densité du corps a été choisie plus faible que dans le cas précédent, de façon à se placer dans les meilleures conditions de sensibilité pour les mesures ; le spectre brut de la caséine (fig. VI-6) présente les variations du coefficient d'absorption k_g dans le guide. Cette courbe doit avoir une allure semblable à celle indiquée dans le chapitre précédent.

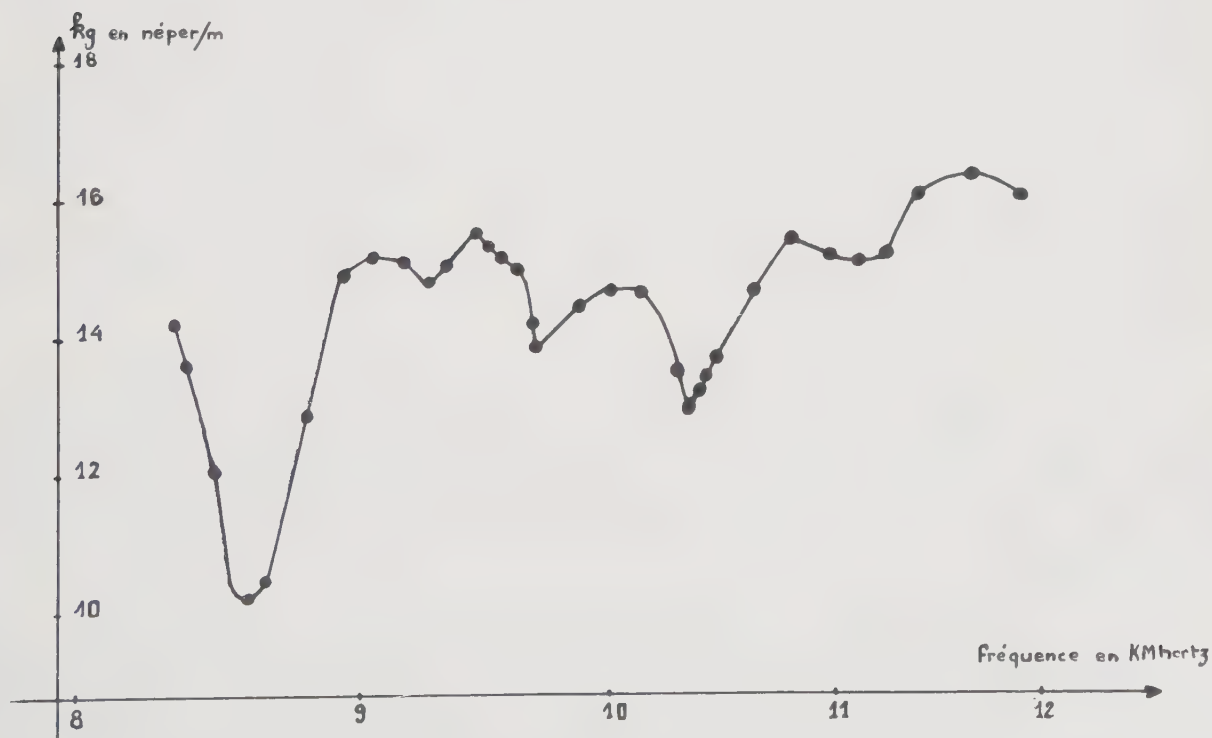


Figure VI - 6 - Spectre optique de la caséine

En fait, les deux courbes (figures VI-6 et V-2) sont assez différentes. Néanmoins, si nous les examinons en détails, on peut remarquer :

a) un minimum très marqué aux environs de 10.370 Mc sur les deux courbes.

Minimum qui isole vers les hautes fréquences une bande importante et assez complexe. En particulier, on note le maximum de la bande vers 11.600 MHz.

b) la région de 9.000 à 10.000 est beaucoup plus floue sur la courbe (figure V-7). Néanmoins, on enregistre un maximum aux environs de 10.000 Mcycles, maximum qu'on retrouve sur l'autre courbe ; quant au maximum que la méthode de Von HIPPEL révélait vers 9.300, il semble dédoublé par la méthode optique.

c) par contre, le minimum très accentué qu'on observe sur la figure VI-6 est décalé par rapport à celui du spectre V-2 et beaucoup trop profond.

d) les intensités relatives des diverses raies ne sont pas dans le même rapport sur les deux figures.

En conclusion, la méthode optique permet de retrouver, mais qualitativement seulement, les principaux accidents relevés précédemment. Il faut bien remarquer que les grandeurs mesurées ne sont pas les mêmes dans les deux cas et que le passage rigoureux des unes aux autres est délicat, car il nécessiterait la connaissance de la vitesse du groupe dans le milieu.

Cette tentative, si elle n'est pas parfaitement probante, tend néanmoins à démontrer l'existence d'irrégularités indépendantes du dispositif de mesures. En effet, tout le matériel est différent de celui utilisé pour la méthode de Von HIPPEL, le seul point commun est la propagation d'ondes dans des guides rectangulaires et il semble bien improbable que ces phénomènes soient liés à la présence du guide d'ondes.

Par contre, une conclusion importante est que, si des irrégularités existent, ce que confirme cette méthode, la forme exacte du spectre n'est certainement pas celle qu'indiquent les figures tracées. L'existence d'accidents paraît indubitable, mais il faudrait utiliser des méthodes plus élaborées pour tracer un spectre qui donne de façon rigoureuse la position et la largeur des raies observées.

La présence du guide d'ondes introduit des difficultés de calcul et d'interprétation et il vaudrait peut-être mieux se tourner vers une méthode purement spectroscopique, dont le principal avantage serait de fournir directement les grandeurs intéressantes. Néanmoins, nous avons étudié, par la méthode de Von HIPPEL quelques propriétés des phénomènes observés et nous les décrivons dans le chapitre suivant.

Chapitre VII

QUELQUES PARTICULARITES de PHENOMENE OBSERVE

L'existence d'accidents, qui ne semblent pas des artéfacts liés à la méthode de mesure étant établie, nous avons examiné les différents points qui ont retenu notre attention à fréquence fixe.

1 - ETAT D'HYDRATATION de la CASEINE.

Examinons de près les courbes des figures VI-1 et VI-2. L'allure d'ensemble est la même, et les teneurs en eau des échantillons sont voisines. Néanmoins, elles ne sont pas identiques. La bande dont le centre est à 11.600 Mhz, s'est affaïssée lorsque le taux d'humidité a baissé. La même constatation s'impose pour le maximum voisin de 10.100 Mhz. La teneur en eau serait donc un facteur influençant fortement le phénomène ; pour s'en convaincre, il suffit de constater sur la figure VII-1 la disparition des bandes pour un échantillon dont la teneur en eau n'est plus que de 1 %.



- Figure VII- 1

- Spectre de la caséine deshydratée

Mais ceci suggère que le phénomène est lié à la présence d'eau mais ne semble pas dû à toutes les molécules d'eau adsorbées ; il n'apparaîtrait qu'à partir d'un certain taux d'humidité, et cette remarque est à rapprocher de l'ébauche d'interprétation donnée au chapitre IV. Il resterait néanmoins à vérifier de façon précise que la transition signalée au début de ce travail coïncide bien avec la disparition des bandes observées.

2 - La CONSTANCE DIELECTRIQUE.

Jusqu'à présent, notre attention a été retenue essentiellement par les pertes ; en effet, la conductibilité, qui traduit les propriétés locales, est plus sensible aux variations que la constante diélectrique qui intègre les propriétés moléculaires de tout le milieu.

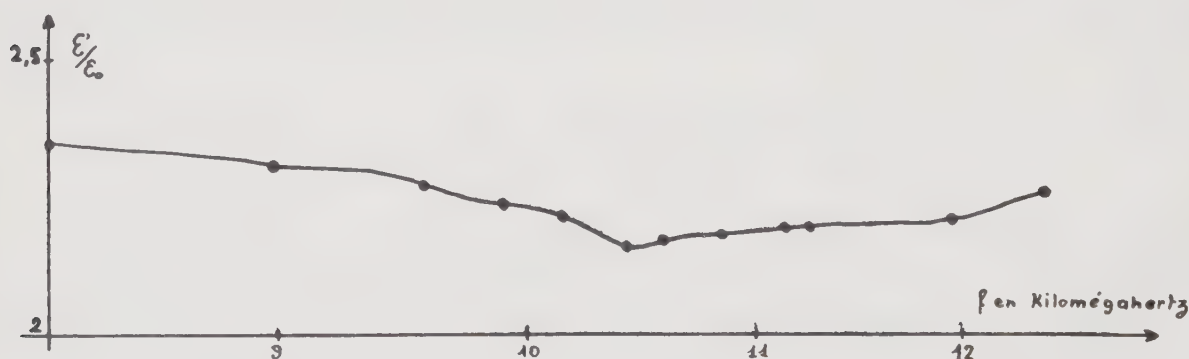


Figure VII- 2 Constante diélectrique

Or, sur la courbe de la figure VII-2, on observe une remontée de vers les plus hautes fréquences, remontée incompatible avec une bande Debye ; cette anomalie est très liée, semble-t'il aux accidents observés pour les pertes, car elle disparaît, tout comme eux, lors de la deshydratation (fig. VII-1).

3 - INFLUENCE de la TEMPERATURE.

Une élévation relativement faible de la température, de 25° à 35°C, exalte le phénomène. En effet (fig. VII-3), les maximums sont beaucoup plus intenses, et il ne semble pas qu'ils soient décalés en fréquence. Or ce comportement est différent de celui d'une adsorption Debye ; en effet, une élévation de température déplace la bande vers les basses fréquences sans toutefois modifier l'amplitude du maximum.

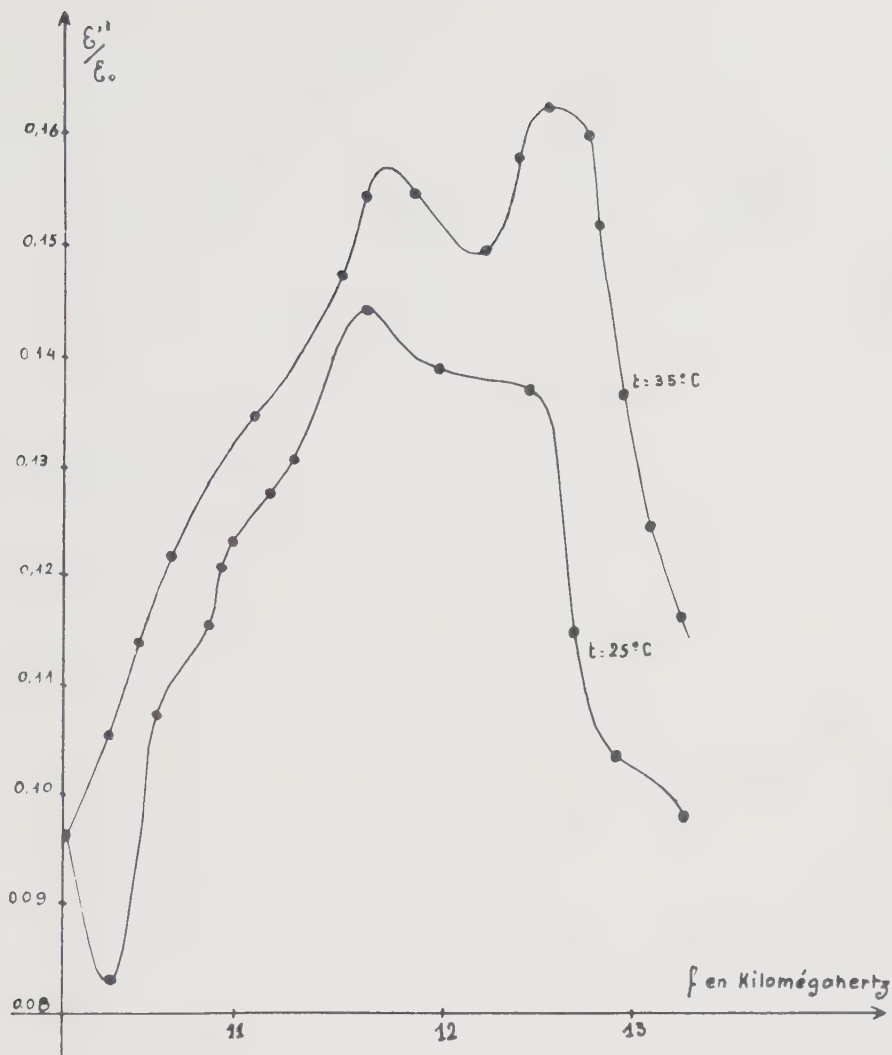


Figure VII- 3 - Influence de la température

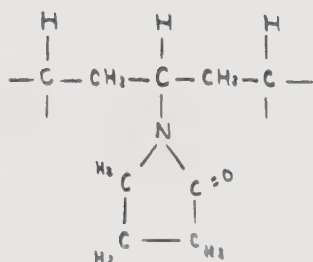
4 - ADSORPTION d'AMMONIAC sur la CASEINE HYDRATEE.

Le spectre de la caséine a été tracé à 25°C et des déformations ont été suivies au cours d'une adsorption progressive d'ammoniac (jusqu'à 1,2 millimole d'ammoniac par gramme de caséine). En fait, les variations observées ne sont pas significatives. L'ammoniac (chapitre IV) qui neutralise préférentiellement les fonctions acides libres, n'atteindrait que très peu les liaisons peptidiques, sur lesquelles semble localisé le phénomène observé, conditionné par contre par la présence d'eau.

Ces expériences ont donc permis de dégager quelques propriétés des bandes observées, en même temps que de confirmer le caractère physico-chimique de ces accidents. Dans les chapitres précédents, nous nous sommes attachés à montrer qu'ils ne pouvaient être considérés comme des effets parasites liés soit au dispositif, soit à la méthode de mesure ; mais les propriétés des bandes dont l'intensité est fonction de la teneur en eau, de la température, établissent de façon indubitable que ces accidents reflètent la structure physico-chimique de la caséine et par conséquent existent indépendamment du dispositif de mesure. Par contre, au cours d'une expérience, nous avons observé une bande nouvelle, très intense, et insensible aux facteurs physico-chimiques. Dans des conditions analogues, avec une autre cellule, elle ne s'est plus présentée et nous en avons déduit qu'il s'agissait d'une bande parasite. Ceci explique pourquoi nous prenons tant de précautions pour définir et préciser le phénomène en question. Néanmoins, avant d'aborder un essai d'interprétation, nous avons cru bon de retrouver des faits analogues sur un corps voisin d'une protéine par sa constitution. Notre choix s'est porté sur la polyvinylpyrrolidone.

Chapitre VIII

LA POLYVINYLPYRROLIDONE



- Figure VIII- 1 - Structure de la polyvinylpyrrolidone

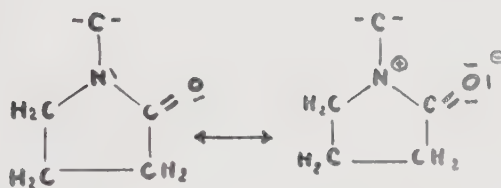


Figure VIII- 2 Structures mésomères de la P. V. P.

La polyvinylpyrrolidone ou P.V.P. est un polymère se présentant sous l'aspect d'une poudre blanche, très avide d'eau à laquelle elle est miscible en toutes proportions. La figure VIII-1 en donne la formule développée ; la chaîne vinylique s'enroule en hélice et les noyaux hétérocycliques se disposent régulièrement à l'extérieur de l'hélice.

La structure réelle du noyau résulte de l'hybridation de deux formes mésomères (fig. VIII-2) ; la structure ionisée intervient certainement avec un poids beaucoup plus faible que la formule de base, mais l'existence de cette 2^e forme laisse prévoir une délocalisation des charges, origine de la grande affinité de la P.V.P. pour l'eau, qui s'y fixerait dans un état fortement ionisé. Pour nous aider à préciser ce point, Monsieur le professeur HADNI, directeur du Laboratoire de Spectrographie Infra-Rouge de Nancy, a eu l'obligeance d'en étudier le spectre et nous l'en remercions bien vivement. Les résultats sont formés de deux courbes (fig. VIII-3) ; la première donne la bande d'absorption de l'eau adsorbée sur du bromure de potassium et la deuxième, le spectre d'absorption de la P.V.P. où l'on remarque essentiellement trois bandes : l'une très importante à $2,85\mu$ et qui correspond aux O-H liés par liaison hydrogène, ce qui accentue le caractère polaire de la liaison ; une très petite bande à $2,7\mu$ révèle la présence de quelques groupements oxhydriles libres ; la troisième est due aux groupements méthylènes.

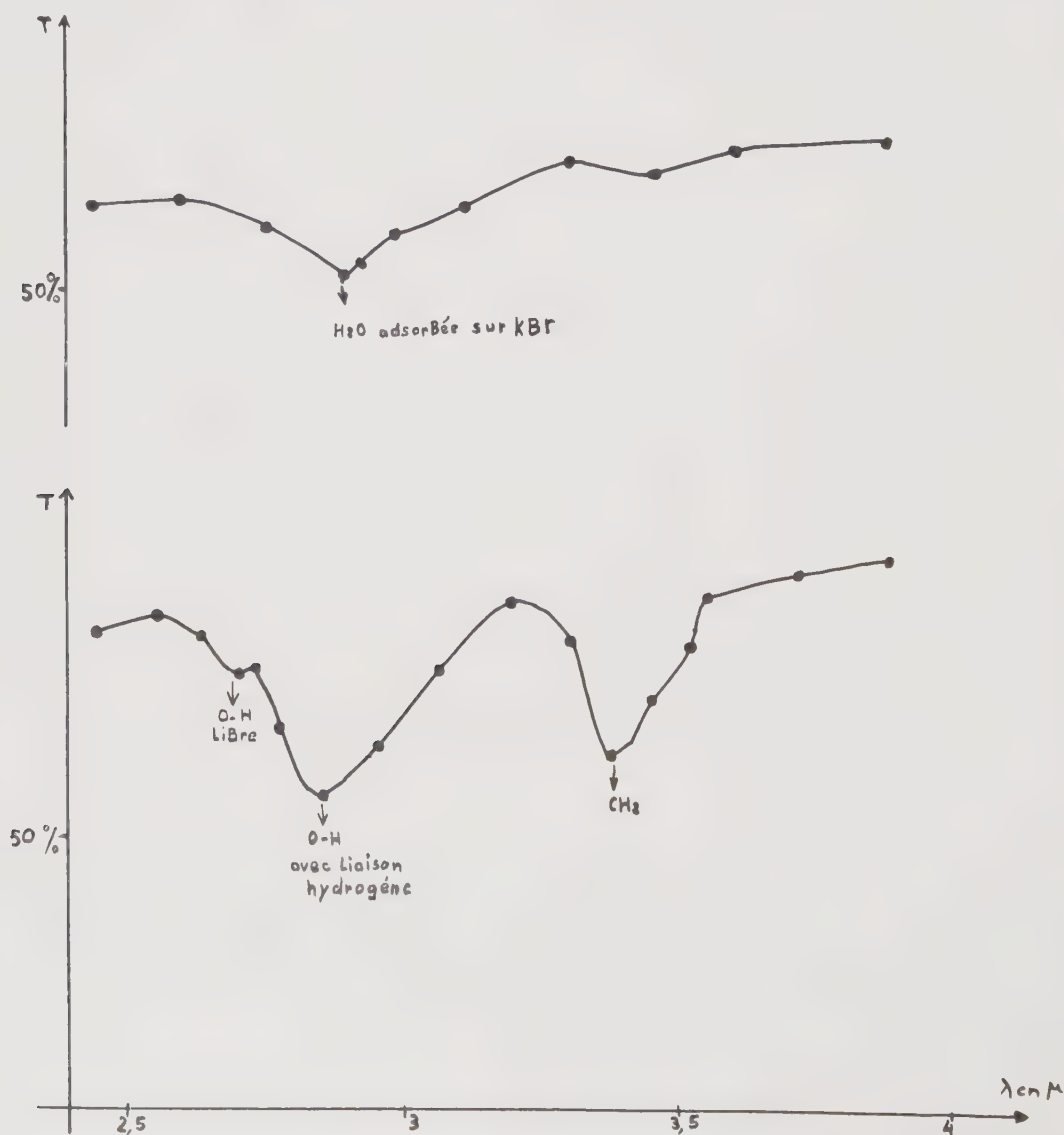


Figure VIII- 3 - Spectres infra-rouges dans l'eau adsorbée sur KBr et sur PVP

Tous ces renseignements permettent d'affirmer qu'il existe de grandes analogies entre une liaison peptidique de protéine et le noyau pyrrolidone. Par contre, tous les noyaux pyrrolidone sont identiques, ce qui n'est pas le cas des liaisons peptidiques et le phénomène doit être beaucoup plus simple et d'interprétation plus aisée que pour la caséine.

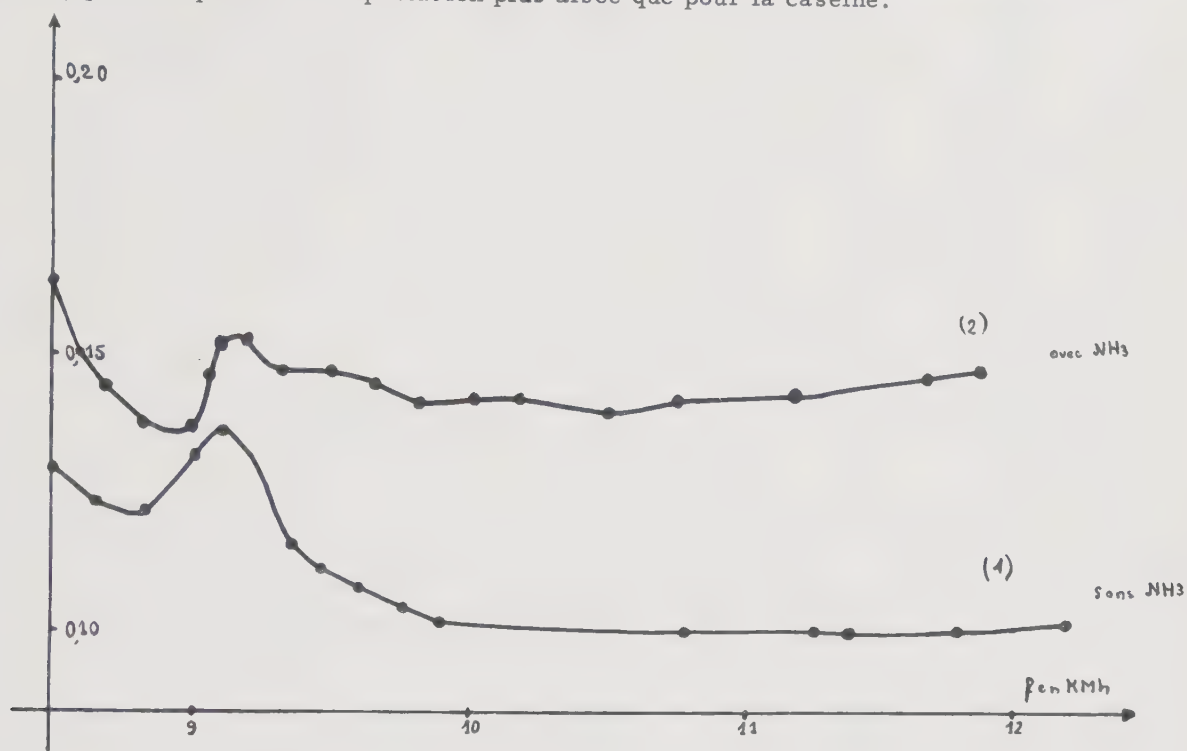


Figure VIII- 4 - P.V.P. hydratée ; Adsorption d'ammoniac

La première expérience a permis de tracer le spectre de pertes de la substance hydratée (fig. VIII-4, courbe 1) qui révèle un maximum assez marqué, vers 9150 Mhz. Aux plus basses fréquences, la courbe monte mais ce fait a été observé sur tous les spectres précédents et même sur celui de la caséine deshydratée ; aussi, comme cet accident semble permanent et insensible aux modifications et même à la nature de la substance, nous avons pensé qu'il s'agit vraisemblablement d'un effet parasite dû à une atténuation particulièrement importante de la ligne de mesure dans cette région. Cette remarque nous incite à admettre qu'en dessous de 8700 Mhz, les mesures sont assez douteuses. De toutes façons, les principales bandes observées sur la caséine sont au-delà de 9000 Mhz et l'unique bande du P.V.P. se trouve également dans un domaine où les mesures sont significatives.

Ce fait étant acquis, nous avons adsorbé de l'ammoniac sur la P.V.P. hydratée. Lorsqu'il s'en est fixé 1,1 millimole/gramme, la bande subsiste toujours à la même place, mais semble très fortement noyée dans un fond continu de plus en plus important et tout particulièrement du côté des hautes fréquences. L'effet est d'ailleurs beaucoup plus marqué que pour la caséine.

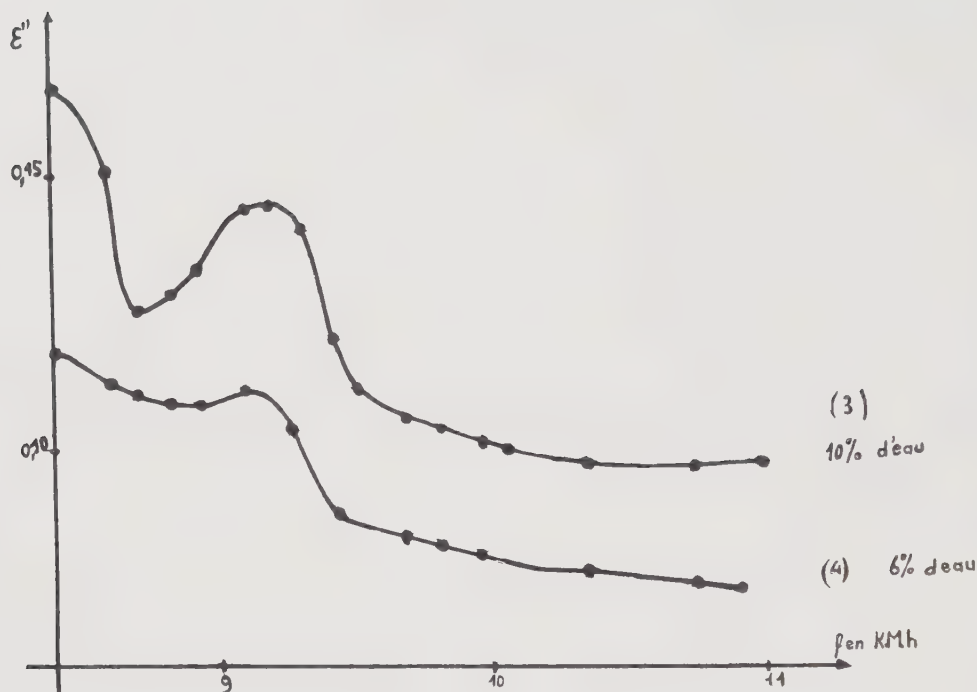


Figure VIII- 5 - Influence de la teneur en eau

Notre attention s'est ensuite portée sur l'influence de la teneur en eau. L'échantillon initial contient environ 10 % d'eau et par pompage pendant 10 minutes, nous abaissons le taux aux environs de 6 %. Les deux spectres sont tracés sur la figure VIII-5 où l'on peut constater que l'intensité de la bande a fortement diminué avec la teneur en eau.

Enfin, une troisième manipulation a été tentée avec un double but : examiner l'influence de la température et de la longueur de la cellule. En effet, comme pour la caséine, les mesures précédentes ont été faites sur une cellule de 2cm de longueur. En modifiant la longueur de la cellule, nous changeons l'impédance de l'échantillon et le coefficient de réflexion de la face d'entrée. Du point de vue électrique, nous dirons que la charge a fortement varié. Or, même dans ces conditions, nous retrouvons à 25°C la même bande avec son maximum à 9.150 Mhz (figure VIII-6) et son intensité augmente notablement avec la température ; l'amplitude est multipliée par 1,12 pour une élévation de température de 10°.

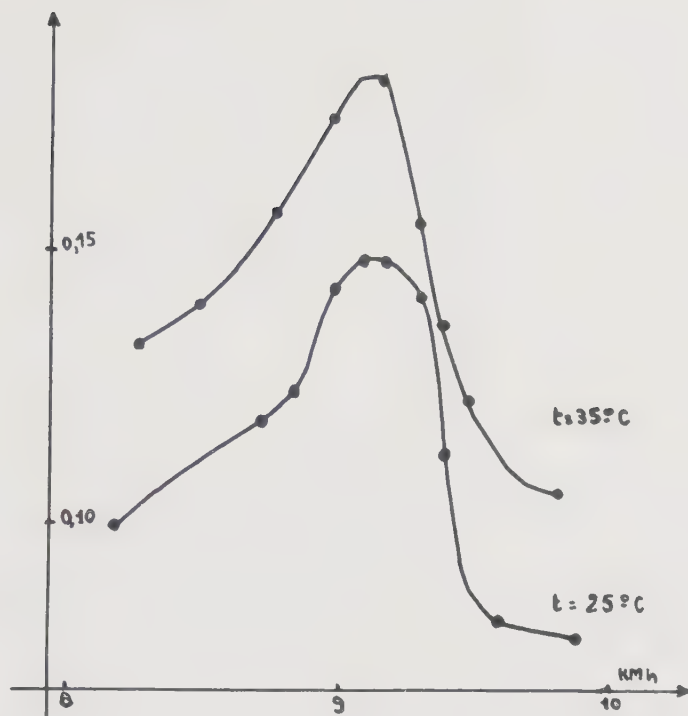


Figure VIII- 6 - Influence de la température et de la longueur de l'échantillon

L'expérience semble donc confirmer les faits observés sur la caséine.

Chapitre IX

INTERPRETATION

Résumons d'abord les faits. L'étude des pertes diélectriques de la caséine révèle un spectre dont la structure est assez complexe. Les accidents observés sont indépendants de la méthode et du dispositif de mesure ; ils traduisent donc les propriétés physico-chimiques de la substance, ce que nous avons vérifié en constatant leur disparition sur un échantillon deshydraté.

Un autre argument est tiré de l'étude de la polyvinylpyrrolidone, qui présente une bande très nette à 9.150 Mhz, bande dont l'intensité varie avec la température, la teneur en eau et qui, surtout, est indépendante des dimensions de la cellule. L'adsorption d'ammoniac diminue considérablement l'intensité de la bande et ceci confirme l'hypothèse avancée au chapitre IV, de la responsabilité des protons vis à vis du phénomène observé.

Le phénomène est conditionné par la présence d'eau et cette remarque situe l'effet observé aux régions où l'eau peut se fixer. Dans le cas de la P. V. P. nous avons noté un site actif par noyau pyrrolidone ; par contre, l'eau se fixe sur la caséine par liaison hydrogène, soit sur des groupements peptidiques à caractère amphotère, soit sur les fonctions acides et basiques libres. Or l'action de l'ammoniac est beaucoup plus intense sur la P. V. P. que sur la caséine et ceci s'interprète très bien si l'on pense à une neutralisation des fonctions acides ; pour la P. V. P. les seuls sites intéressés par l'ammoniac sont ceux dont la structure s'apparente à une liaison peptidique. Par contre, l'ammoniac neutralise les fonctions acides de la caséine aussi bien les fonctions acides libres que celles liées au caractère amphotère des liaisons peptidiques. Cette remarque situe donc le phénomène au niveau de la liaison peptidique ; et par conséquent, le spectre de la caséine doit être à priori beaucoup plus complexe que celui de la P. V. P.

Il semble donc légitime de conclure en l'existence de bandes qui ne peuvent en aucune façon être considérées comme des bandes d'absorption dipolaire Debye. Elles se rapprocheraient davantage de bandes résultant d'une absorption par résonance et si nous prenons tant de précautions pour confirmer l'existence du phénomène, c'est qu'à notre connaissance, aucune observation de ce genre n'a jamais été faite à l'état solide en ondes centimétriques.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS	7
INTRODUCTION	9
Chapitre I - ETAT D'HYDRATATION de la CASEINE	11
Chapitre II - LA METHODE DE MESURE	19
Chapitre III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	26
Chapitre IV - MESURES A FREQUENCE FIXE	30
Chapitre V - PROPRIETES DIELECTRIQUES de la CASEINE en FONCTION de la FREQUENCE	38
Chapitre VI - METHODE OPTIQUE D'OBSERVATION DU SPECTRE de la CASEINE	42
Chapitre VII - QUELQUES PARTICULARITES du PHENOMENE OBSERVE	51
Chapitre VIII - LA POLYVINYLPYRROLIDONE	55
Chapitre IX - INTERPRETATION	60
CONCLUSION	64
BIBLIOGRAPHIE	66

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté : La résonance cyclotronique et les semi-conducteurs.

Vu et approuvé

Nancy, le 27 Novembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 28 Novembre 1962

Le Recteur de l'Université de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

Le cas de l'acide chlorhydrique conduit à des résultats d'interprétation physico-chimique difficile, étant donné que la faible désorption observable ne permet pas de conclure à un phénomène réversible. De plus si l'échantillon est suffisamment hydraté, l'adsorption de gaz chlorhydrique s'accompagne d'un noircissement prononcé de la substance qui disparaît totalement au cours de l'adsorption ultérieure d'ammoniac. Cette coloration pourrait peut être s'expliquer par la formation d'un complexe avec transfert de charge, mais une étude de ce phénomène échappe aux moyens d'investigation dont nous disposons et relève plutôt de la chimie biologique.

Au cours de ces expériences, nous nous sommes aperçus que les résultats obtenus dans l'étude de la permittivité variaient notablement lorsque l'on changeait de klystron ce qui nous a conduit à une étude systématique en fréquences variables à l'aide d'un carcinotron. Le point important mis en évidence est l'observation de bandes d'absorption relativement étroites et non explicables par un phénomène de relaxation. La grande difficulté de ces expériences réside dans les phénomènes parasites signalés par de nombreux expérimentateurs et observés également par nous-mêmes. De nombreux essais ont été tentés pour dégager le phénomène ; on peut citer le changement de méthode (d'une part, la méthode de Von HIPPEL, d'autre part, une méthode de détermination directe d'un spectre par mesure des puissances réfléchie et transmise).

Des études systématiques ont été effectuées sur un polymère plus simple, la polyvinylpyrrolidone, qui offre également un spectre d'absorption anormal; mais plus simple et ne coïncidant pas avec celui de la caséine. La bande observée ne se déplace pas lorsque l'on modifie le montage, notamment la longueur de la cellule.

Dans les deux cas, les phénomènes observés sont très sensibles à l'état d'hydratation de la substance. Le comportement très différent de la caséine et de la polyvinylpyrrolidone vis à vis de l'ammoniac, semble s'interpréter par le fait que la phase initiale de l'adsorption comporte une neutralisation pour la caséine, alors qu'il ne saurait en être question pour la P.V.P.

En conclusion, cette étude a permis de se faire une idée de la nature des centres d'adsorption présents sur la caséine, l'étude diélectrique permettant de distinguer plusieurs catégories de sites correspondant très vraisemblablement aux fonctions acides et aux liaisons peptidiques. Il semble aussi que la méthode utilisée permette une étude de la structure des protéines et des corps analogues plus précise que la majeure partie des méthodes physiques. L'existence de bandes d'absorption, qui paraît être une certitude, permet d'envisager des mécanismes de transfert de protons, ce qui est vraisemblablement d'une grande importance biologique.

BIBLIOGRAPHIE

1. VON HIPPEL - Dielectric Materials and Applications
(Technology Press of M.I.T. - Hohn Wiley et Sonx)
2. POLONOVSKIM - Traité de Biochimie Générale
Tome I - Fascicule II - (Masson - 1959)
3. WALTER J. MOORE - Chimie - Physique (Dunod - 1961)
4. FOWLER et GUGGENHEIM - Statistical Thermodynamics
(Cambridge - 1949)
5. MUNSTER - Statistische Thermo-dynamik
(Springer - Berlin - 1955)
6. A. VON HIPPEL - Dielectrics and Waves (John Wiley et Sons 1954)
7. FELDEN - Thèse Nancy - 1959
8. BARLOW and CULLEN - Microwawe Measurements
(Constable and Co - Londres 1950)
9. GOUDET et CHAVANCE - Onbes centimétriques : lignes, circuits, antennes
(Chiron Ed.)
10. Ets COTELEC - Communication privée
11. BENOIT - Méthodes de mesure de la permittivité magnétique complexe dans le domaine hertzien. (Annales de l'Institut Polytechnique de Grenoble. Colloque CNRS - Janvier 1958)
12. DEVIOT B. Mise en évidence d'une absorption de résonance en ondes centimétriques sur la caséine - C.R. Acad. Sciences t 254 - p. 1625-26 1962.
13. BARRIOL J. - Les moments dipolaires - (Gauthier - Villars)
14. BARRIOL J. et DEVIOT B. - Discussion de l'origine du spectre de résonance de la caséine dans le domaine de l'Hyperfréquence
(C.R. Acad. Sc. 254. 1780-82 - 1962).
15. DEVIOT B. - Permittivité anormale de la caséine en hyperfréquences.
Colloque AMPERE - Eindhoven. (1962)
16. KHODADADI - Thèse - NANCY 1957.
17. BARRIOL J. et DEVIOT B. - Intervention d'une absorption en hyperfréquence.
Cas de la caséine - J. Chim. Phys. 1962 p. 203.
18. FROHLICH - Theory of dielectrics (Oxford)
19. KAUZMANN - Dielectric relaxation as a chemical rate process.
Rev. Mod. Phys. 14.120.1942
20. FELDEN - Détermination de l'acidité de surface du gel de silice.
J. Chim. Phys. 430 (1960)
21. DENNISON et UHLENBECK - Phys. Rev. 1932 - 41.304.

Des évaluations de la hauteur de la barrière de potentiel ont été faites suivant les hypothèses, la valeur varie de 4 à 5 Kcal/mol, ce qui est un ordre de grandeur très acceptable.

Enfin, il serait bon de justifier théoriquement la prédominance de l'effet tunnel sur le franchissement thermique de la barrière de potentiel. L'existence de deux niveaux W_a et W_b (fig. IX-1), distants de Δ , conduit à considérer que le corpuscule reste localisé en A ou B pendant une durée $\tau_1 \sim h/\Delta$. Si H désigne la hauteur de la barrière de potentiel, la probabilité d'une transition thermique est : $kT/h \cdot e^{-H/kT}$
d'où un temps de séjour en A ou B de :

$$\tau_2 \sim \frac{h}{kT} e^{H/kT}$$

La considération du modèle ondulatoire n'a de sens que si $\tau_1 \ll \tau_2$ ce qui confirme le calcul ; si bien qu'en hyperfréquences, le franchissement de la barrière de potentiel par effet tunnel conduit à un spectre de résonance, tandis que le franchissement thermique doit se traduire par l'existence d'une bande Debye en fréquences beaucoup plus basses.

Il resterait maintenant à proposer un modèle moléculaire. Pour appliquer la théorie précédente, il est nécessaire d'avoir pour les protons, deux sites absolument équivalents. Le plus simple serait d'imaginer le passage du proton d'une liaison peptidique à une autre ; mais il subsiste ici une difficulté ; toutes les liaisons peptidiques ne sont pas rigoureusement identiques ; elles dépendent chacune des deux amino-acides qui la forment. La complexité du spectre de la caséine serait peut-être due au fait qu'à chaque bande on peut rattacher une liaison donnée ; dans ces conditions, la méthode serait un moyen d'investigation puissant de la structure des protéines. Mais avant de parvenir à ce stade, nous pensons qu'il est nécessaire de réaliser un dispositif différent d'observation du spectre, et peut être rejeter le guide d'ondes. Ce travail aura eu au moins le mérite de mettre en évidence le phénomène, d'ébaucher une interprétation et d'ouvrir la voie à de multiples recherches dont les conséquences sont imprévisibles.

L'existence de bandes d'absorption anormales, qui paraît être une certitude, permet de plus d'envisager des mécanismes de transfert mettant en jeu vraisemblablement des protons et ces mécanismes sont d'une grande importance dans les réactions biologiques.

CONCLUSION

Le point de départ de ce travail a été d'étudier le mode de fixation de l'eau sur les protéines à l'état solide. Cette méthode a l'avantage d'éliminer les causes de dénaturation liées à la mise en solution.

Le premier objectif a été de définir la teneur en eau d'un échantillon, en montrant que seule la déshydratation sous vide à la température ambiante préserve la protéine de toute pyrogénation avec perte gazeuse. Le phénomène est alors réversible et nous définissons la teneur en eau par rapport à un état totalement deshydraté.

L'étude thermodynamique de l'adsorption d'eau sur la caséine met en évidence des isothermes du type de LANGMUIR, caractéristiques d'une adsorption par sites. Le volume limite est de l'ordre de grandeur de celui que l'on peut évaluer en considérant qu'il existe autant de sites d'adsorption que d'atomes d'azote, ce qui laisse à penser que les sites pourraient être les liaisons peptidiques sur lesquelles l'eau se fixerait par deux liaisons hydrogène ; l'énergie de liaison, voisine de 13 Kcal/mole, confirme ce résultat.

Pour préciser le mode de liaison, des mesures de variations de permittivité ont été effectuées en hyperfréquences ; ce domaine a été choisi comme devant distinguer vraisemblablement ce que l'on désigne conventionnellement sous le nom d'"eau libre" et d'"eau liée".

Ces expériences mettent en évidence, pour une teneur en eau de 7 % (#4 millimoles/g), une transition qui échappe aux méthodes thermodynamiques. La pente de la courbe représentant ϵ' en fonction de la teneur en eau, augmente brutalement au point de transition, et nous avons toutes raisons de penser, que ce point correspond au seuil d'apparition d'un transfert de protons entre les sites hydratés de la protéine. Cette hypothèse a suggéré l'étude du comportement de la protéine vis à vis des molécules à réaction acide ou basique.

L'adsorption d'ammoniac a montré que la couche d'ammoniac est beaucoup moins importante que celle de l'eau et le comportement diélectrique de la protéine, au cours de l'adsorption, permet de considérer qu'il s'agit de phases successives de la neutralisation des fonctions acides de la protéine. Par contre, les liaisons peptidiques amphotères semblent peu affectées par la présence d'ammoniac.

FELDEN (7) avait déjà observé, mais en ondes millimétriques, une bande d'absorption du gel de silice ; l'étude détaillée de cette bande avait montré qu'elle ressemblait davantage à une bande de résonance qu'à une absorption dipolaire. Dans le cas de la caséine, comme dans celui de la P.V.P. l'influence de la température semble un facteur déterminant.

Le problème essentiel est donc de rendre compte de la possibilité théorique d'observer des résonances à si basses fréquences et de proposer un modèle cohérent approprié aux deux exemples qui nous intéressent.

Les mécanismes habituels de résonance donnent ici des ordres de grandeurs inacceptables (réf. 17) et le modèle de l'oscillateur harmonique conduit à une constante de force de rappel beaucoup trop faible. Dans le cas de l'oscillateur simple :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Pour retrouver une fréquence expérimentale, et en admettant que la masse oscillante soit celle d'un proton, on serait conduit à prendre $f \sim 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ dyne cm}^{-1}$. Un autre critère s'obtient en considérant l'amplitude du déplacement qui, dans l'état quantique le plus bas, est donnée par la relation classique :

$$x_0 \sim \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 m \nu}} \sim 90 \text{ \AA}$$

le mécanisme s'étendrait sur une grande quantité d'atomes, ce qui exclut un mécanisme simple d'oscillations. Mais ce modèle a l'avantage de suggérer une certaine liberté de la particule. Néanmoins, le modèle du proton complètement libre sur un segment de longueur L se conçoit très mal, étant donnés les résultats expérimentaux établissant l'existence de sites. Mais le modèle invoqué qui interpréta l'isotherme de deshydratation de la caséine (chapitre IV) demeure valable. A partir d'une certaine teneur en eau, correspondant à une densité minima d'occupation des sites, les protons des liaisons peptidiques, rendus mobiles par la présence d'eau, peuvent franchir la barrière de potentiel séparant deux sites et se déplacer à la surface de la protéine.

Ce mécanisme de franchissement d'une barrière de potentiel peut être réalisé de deux façons : d'abord par effet thermique, comme on l'avait suggéré précédemment (ref. 18), mais ce processus conduit à une représentation phénoménologique du type Debye, que nous devons rejeter. La seconde possibilité est liée à l'effet tunnel et nous allons l'analyser succinctement.

Faute de disposer d'un modèle précis, nous raisonnons sur le système linéaire constitué par deux sites A et B, équivalents, séparés par une barrière de potentiel. Dans chaque cuvette isolée, la particule peut occuper un des niveaux d'énergie, mais, si l'on revient aux modèles précédents, les niveaux sont trop espacés pour qu'on puisse imaginer une transition de niveau à niveau. Par contre, le voisinage de deux points (fig. IX-1) séparés par une barrière de potentiel a pour effet de dédoubler, par couplage, tous les niveaux. Le niveau fondamental est ainsi dédoublé en un niveau (s) symétrique et un niveau anti-symétrique (a) avec un moment de transition qui est vraisemblablement de l'ordre de grandeur d'un moment de liaison. La transition $s \rightarrow a$, permise par les règles de sélection, peut être induite par une radiation de très basse fréquence, étant donnée la proximité des deux niveaux.

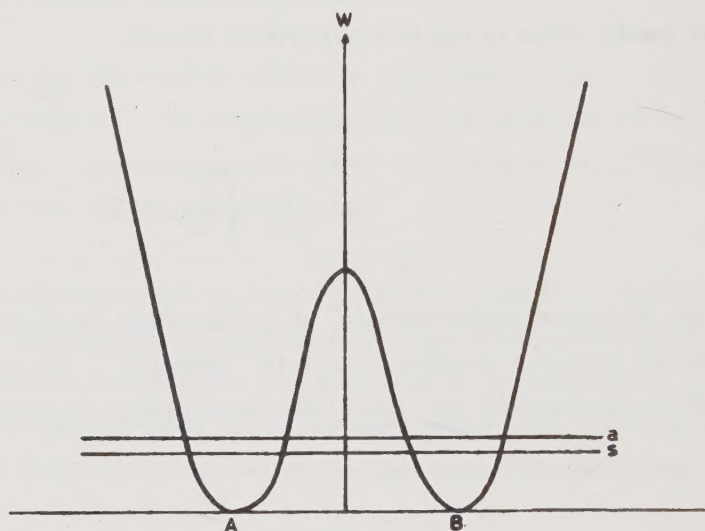


Figure IX - 1 - Barrière de potentiel et niveaux d'énergie

Ce mécanisme, appliqué au cas d'une protéine, n'est pas entièrement nouveau ; il est analogue à celui qu'on invoque pour expliquer le spectre d'inversion de l'ammoniac (réf. 11).

Les calculs complets, dans la référence 17, permettent de rendre compte quantitativement des faits, ils mettent en évidence le fait qu'une faible partie des protons sont seulement susceptibles de participer au mécanisme ; cette remarque est d'autant plus intéressante que les liaisons peptidiques sont des acides très faibles. Dans le cas de la caséine, il s'agirait du passage d'une structure $\text{CO} \cdots \text{HN}$ à une structure $\text{CO} \cdots \text{N}$ ionisée ; l'eau libérerait donc le proton de la liaison peptidique permettant le passage entre deux sites également hydratés.

Le rôle de l'eau est ainsi mis nettement en évidence ; de plus, un accroissement de température favoriserait l'action ionisante de l'eau, augmentant le nombre total de protons, mobiles, ce qui renforcerait le phénomène d'absorption.

